

Wpływ impregnacji powierzchniowej wodnymi roztworami $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ oraz ZnSiF_6 na właściwości zapraw i betonów

Effects of surface impregnation with aqueous solutions: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ and ZnSiF_6 on the properties of mortars and concretes

1. Wprowadzenie

Porowatość jest kluczowym czynnikiem warunkującym nie tylko właściwości mechaniczne zapraw i betonów, ale również ich trwałość. Duża objętość otwartych porów kapilarnych umożliwia wnikanie do wnętrza materiału wody, a wraz z nią czynników korozyjnych, do których należą między innymi siarczany, chlorki czy rozpuszczony w wodzie dwutlenek węgla. Czynniki te mogą powodować powstawanie wykwitów na powierzchni elementu, a także korozję matrycy cementowej, kruszywa lub - co szczególnie groźne - stali w betonie zbrojonym. Dodatkowo, znajdująca się w porach woda może w okresie zimowym zamarzać, powodując korozję mrozową. Konstrukcje żelbetowe projektowane są zawsze z myślą o wieloletniej eksploatacji. Ich przyspieszone zniszczenie wskutek korozji betonu lub zbrojenia, wywołując duże koszty, może w skrajnych przypadkach zagrażać bezpieczeństwu użytkowników. Podstawowym celem stosowania ochrony powierzchniowej jest poprawa odporności korozyjnej zapraw i betonów, poprzez ograniczenie lub całkowite odcięcie dostępu czynników korozyjnych do ich wnętrza (1,2).

Polimery wykorzystywane są do ochrony powierzchniowej betonu od dziesięcioleci. W przeszłości stosowane były głównie gęste powłoki o bardzo dobrych właściwościach izolujących, ale także znacznie ograniczające przepuszczalność pary wodnej. Zaliczają się do nich między innymi preparaty chlorokauczukowe, poliuretanowe, bitumiczne, lub oparte na żywicach epoksydowych (2).

Obecnie popularniejsze stały się jednak preparaty akrylowe, o mniejszej lepkości i lepszej zdolności penetracyjnej, a także preparaty siloksanowe, które pozwalają osiągnąć efekt hydrofobizacji powierzchni i ograniczenia absorpcji wody, przy jednoczesnym pozostawieniu otwartych porów (1-3, 13).

Preparaty nieorganiczne stosowane są do ochrony powierzchniowej betonu znacznie rzadziej i poświęca się im mniej uwagi. Do najczęściej wykorzystywanych należą krzemiany, na przykład szkło wodne (1-3). W literaturze znaleźć można między innymi szereg badań opisujących efektywność impregnacji betonu roztworami

1. Introduction

Porosity is the key factor that determines both the mechanical properties and durability of mortars and concretes. The large volume of capillary pores allows water to penetrate a material, along with such compounds as sulphates, chlorides or soluble carbon dioxide, all of which have corrosive properties. These factors may cause blooming on the surface of a material, as well as corrosion of a cement matrix, aggregate or –the most dangerously – of steel bars in reinforced concrete. Additionally, once in the pores, water may freeze in the winter season, thus causing frost-induced corrosion. Structures made from reinforced concrete are always designed with many years of exploitation in mind. Their accelerated damage due to corrosion of concrete or steel reinforcement, while incurring great costs, in extreme cases may also pose a threat to the users' safety. The fundamental purpose of surface protection is to improve the corrosion resistance of mortars and concretes by limiting or completely eliminating the access of corrosives inside those materials (1,2).

Polymers have been used to protect the surface of concrete for decades. The solutions applied in the past were usually dense coatings with very good insulation properties, which also significantly reduced vapour permeability. These included chlorinated rubber, polyurethane and bituminous preparations, or epoxy resin-based preparations (2). Currently, the most popular preparations are acrylic, with lower viscosity and better penetration, as well as siloxane agents which cause surface hydrophobization and limit water absorption, while leaving the pores open (1-3, 13).

Less attention is paid to non-organic products, which are less often used to protect the surface of concrete. Of those, the most popular are silicates such as water-glass (1-3). The literature contains a number of studies describing the efficiency of concrete impregnation with sodium and magnesium fluorosilicate solutions. According to some authors (4-6), the permeability of concrete

*Corresponding author: szudek@agh.edu.pl

fluorokrzemianów sodu i magnezu. Według szeregu autorów (4-6), przepuszczalność próbek betonowych spada nawet o 53%, nasiąkliwość - o 12%, a objętość porów kapilarnych - o 15%, w porównaniu do próbek wzorcowych. Stara praktyka stosowania siarczanów w renowacji zapraw (7) nie znalazła się natomiast w obszarze współczesnych badań naukowych.

Celem opisywanych w artykule badań było sprawdzenie wpływu impregnacji wodnymi roztworami siarczanu (VI) glinu, siarczanu (VI) glinu i potasu [alunu glinowo-potasowego] oraz heksafluorokrzemianu cynku na porowatość i nasiąkliwość zapraw i betonów. Zbadano również efektywność impregnatów w połączeniu z preparatami: akrylowym oraz siloksanowym, w układach dwuwarstwowych.

2. Mechanizm impregnacji wybranymi preparatami mineralnymi

2.1. Fluorokrzemian cynku

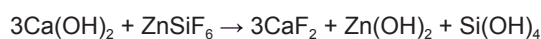
Bertolini (2) opisuje mechanizm impregnacji oparty na reakcji wodnych roztworów fluorokrzemianów z wodorotlenkiem wapnia, zawartym w stwardniałym zaczynie cementowym. W jej wyniku powstawać mają krystaliczne fluorki wapnia i cynku oraz amorficzny żel krzemionkowy:



Według Łukowskiego (3), mechanizm uszczelniania ma dwojaką naturę. Roztwory fluorokrzemianów mogą reagować z węglanem wapnia, powstającym w wyniku karbonatyzacji zaczynu cementowego:



Prowadzi to do utwardzenia powierzchni i zabezpieczenia elementu betonowego, poprzez związanie składników warstwy powierzchniowej w bardziej odporne związki chemiczne. Fluorokrzemiany mogą również wchodzić w reakcję z wodorotlenkiem wapnia, dając trudno rozpuszczalne: fluorek wapnia, wodorotlenek cynku i żel krzemionkowy, który wypełnia i uszczelnia pory kapilarnie:



Głębokość wykonanego w ten sposób uszczelnienia, zdaniem tego autora, nie przekracza zazwyczaj 1 mm (3). W innych publikacjach natrafić można na informacje o głębokości impregnacji sięgającej nawet 5 mm (4).

2.2. Siarczan (VI) glinu oraz alun glinowo-potasowy

Przebieg reakcji siarczanu(VI) glinu ze znajdującymi się w cieczy w porach jonami Ca^{2+} uzależniony jest od pH. W warunkach wysokiego pH, a takie właśnie pH ma faza ciekła zapraw i betonów z cementu portlandzkiego, jony siarczanowe reagują z powstającymi uwodnionymi glinianami wapnia, co prowadzi ostatecznie do utworzenia ettringitu. (8) Schematycznie tę reakcję jonów przedstawić można następująco:

samples dropped by as much as 53%, their water absorption – by 12%, and the volume of capillary pores – by 15% in comparison to reference samples. The old practice of using sulphates to renovate mortar (7) has been dismissed by contemporary scientific studies.

The purpose of the analysis described in this paper was to verify the effects of aqueous solutions of aluminium sulphate(VI), potassium aluminium sulphate(VI) [potash alum] and zinc hexafluorosilicate on the porosity and water absorption of mortars and concretes. These impregnates were also tested in combination with acrylic and siloxane preparations, in two-layers systems.

2. Impregnation with selected mineral preparations

2.1. Zinc fluorosilicate

Bertolini (2) describes the impregnation mechanism based on the reaction of aqueous solutions of fluorosilicates with calcium hydroxide contained in hardened mortar. The reaction leads to the formation of crystal calcium and zinc fluorides as well as amorphous silica gel:



According to Łukowski (3), the impregnating mechanism is dual in nature. Solutions of fluorosilicates may react with calcium carbonate resulting from the carbonization of mortar:



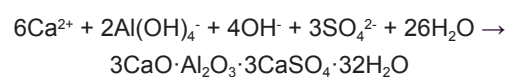
This cause the surface hardening of concrete element and protects it by binding the components of the surface layer into more resilient chemical compounds. Fluorosilicates may also react with calcium hydroxide, forming hardly soluble calcium fluoride, zinc hydroxide and silica gel, which fills and seals the capillary pores:



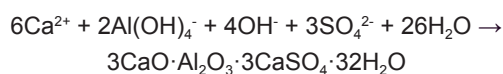
According to the author, the depth of such a seal usually does not exceed 1 mm (3). Other publications mention impregnation depths of even 5 mm (4).

2.2. Aluminium sulphate and potash alum

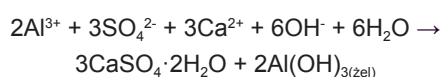
The course of the reaction of aluminium sulphate with Ca^{2+} ions contained in a porous liquid is determined by pH. If the pH is high – and such is the case with the liquid phase of mortars and concretes made from Portland cement, sulphate ions react with the hydrated calcium aluminates, which eventually leads to the formation of ettringite. (8) This reaction may be expressed with the following formula:



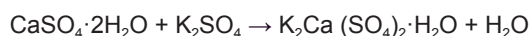
The durability of ettringite is dependent on a series of factors, most important of which is the pH of the surrounding solution as well as temperature. When analysing transformations of hydrated calcium



Na trwałość ettringitu wpływa jednak szereg czynników, a przede wszystkim pH otaczającego roztworu i temperatura. Gabrisova (9), badając w temperaturze 20°C przemiany uwodnionych glinianów wapnia w funkcji pH wykazała, że ettringit jest trwały przy pH większym od 10,7. Gdy pH jest mniejsze od 10, ulega on rozkładowi na gips i siarczan (VI) glinu, przechodzące do roztworu w postaci jonów. W środowisku wodnym, w przedziale pH od 6 do 8,5, dominującą formą występowania glinu jest amorficzny osad $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dopiero przy pH większym od 9 ulega on rozpuszczeniu - wówczas dominują jony glinianowe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (10). Tym samym, w warunkach obojętnego pH, występującego w warstwie powierzchniowej betonu, który uległ karbonatyzacji, reakcja impregnatu z matrycą przebiegać powinna z wytrąceniem żelowego wodorotlenku glinu, który wraz z krystalizującym gipsem może uszczelniać pory:



Mechanizm impregnacji alunem glinowo-potasowym powinien być analogiczny. W środowisku wodnym, powstałe z rozpuszczania $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ jony potasowe mogą reagować z jonami SO_4^{2-} i Ca^{2+} tworząc syngenit (12) - fazę o wzorze $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cechującą się stosunkowo małą rozpuszczalnością, zbliżoną do gipsu:



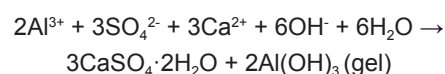
Potwierdzenia postulowanego mechanizmu impregnacji siarczanami(VI) glinu autorzy poszukiwali w toku przeprowadzonych badań.

3. Materiały i metody

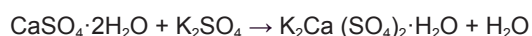
Badania prowadzono stosując trzy rodzaje podłoży: gipsowe, betonowe oraz z zaprawy cementowej. Wszystkie formowano w postaci płytek o wymiarach 130x160 mm i grubości 10 mm dla zaprawy cementowej i gipsu lub 20 mm w przypadku betonu. Zaprawa i beton wykonane zostały z białego cementu portlandzkiego CEM I 52,5R-SR. Jako kruszywo w zaprawach cementowych stosowano mikrokulki szklane o uziarnieniu 100÷200 µm. Stosunek cement:kruszywo wynosił 1:2, a w/c = 0,54. Jako kruszywo do betonu zastosowano trzy frakcje gysu szklanego o uziarnieniach: 100÷200 µm, 400÷1400 µm oraz 3÷6 mm. Stosunek frakcji drobnej:średniej:grubej wynosił 1:2:7, a stosunek w/c=0,60. Próbki zapraw cementowych dojrzewały w wodzie, w temperaturze 20°C przez 28 dni, po czym zostały poddane przyspieszonej karbonatyzacji, w celu zmniejszenia pH warstwy powierzchniowej do poziomu typowego dla dojrzałej zaprawy lub betonu.

Płytki gipsowe wykonano ze spoiwa, na które składało się 90% masowych gipsu budowlanego oraz 10% masowych odczynnikowego CaCO_3 , jako źródło jonów wapnia, a stosunek w/s = 0,60. Zastosowanie dużego stosunku woda/spoiwo we wszystkich podłożach, miało na celu uzyskanie odpowiednio dużej porowatości kapilarnej.

aluminates as a function of pH at 20°C, Gabrisova (9) proved that ettringite is durable with pH higher than 10.7. If the pH is lower than 10, it breaks down into gypsum and aluminium sulphateVI, both of which became soluted and are in solution as ions. In an aquatic environment, with pH between 6 and 8.5, the dominant form of aluminium is amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ sediment. Only with pH 9 and higher does it dissolve – in which case the aluminate ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (10) are dominant. Thereby, if the pH of the surface layer of carbonized concrete is neutral, the reaction of the impregnate with the matrix should proceed with precipitation of aluminium hydroxide gel, which – along with crystallising gypsum – can seal pores:



The mechanism of impregnating surfaces with potash alum may be analogous. In an aquatic environment, the potassium ions, formed as a result of dissolving $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, may be incorporated into the structure of gypsum, forming syngenite (12) – a phase with the formula $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which has a relatively low solubility, similar to that of gypsum:



In their analyses, the authors of this paper hoped to find confirmation of the suggested mechanism of impregnation of mortars with aluminium sulphates.

3. Materials and methods

The analyses were carried out on three types of substrates: gypsum, mortar and concrete. All substrates were formed into 130x160 mm tiles with two different thicknesses: 10 mm for mortar and gypsum and 20 mm for concrete. The mortar and concrete were made from white Portland cement, CEM I 52.5R-SR. The aggregate used in mortars were 100-200 µm glass microspheres. The cement to aggregates ratio was 1:2, and the w/c ratio = 0.54. The aggregate used in concrete were three fractions of granulated glass with the following diameters: 100-200 µm, 400-1400 µm and 3-6 mm. The fine to medium to coarse fraction ratio was 1:2:7, and the w/c ratio = 0.60. The samples of mortar was cured in water, at 20°C, for 28 days, after which they underwent accelerated carbonization in order to reduce the pH of the surface layer, to the level typical of matured mortar or concrete.

The gypsum tiles were made from a binder composed of building gypsum [90% by mass] and CaCO_3 reagent [10% by mass] as a source of calcium ions, w/c ratio = 0.60. The high water/binder ratio in all of the substrates was to ensure appropriately high capillary porosity.

The samples for testing vapour permeability were formed on tightly sealed cylindrical polyethylene containers. The lids of these containers were pierced, forming holes of 50 mm in diameter, filled with around 2 mm thick layer of mortar. Constant thickness was obtained by weighing the mortar on an analytical balance. These

Próbki do badania przepuszczalności pary wodnej wykonano ze szczelnie zamykanych pojemników cylindrycznych z polietylenu. W pokrywkach pojemników wykonano otwory o średnicy 50 mm, które następnie wypełniono warstwą zaprawy cementowej o grubości około 2 mm. Stałą grubość uzyskano poprzez odmierzenie ilości zaprawy na wadze analitycznej. Próbki te również dojrzewały przez 28 dni w wodzie, po czym poddano je przyspieszonej karbonatyzacji i impregnacji.

Jako impregnaty mineralne stosowano 10% roztwory wodne siarczynu (VI) glinu i siarczynu (VI) glinowo-potasowego oraz gotowy preparat handlowy, zawierający wyłącznie heksafluorokrzemian cynku. Stężenie tego ostatniego wynosiło około 9,6%. Wszystkie stężenia określano jako pozostałość suchej masy, zgodnie z normą PN-C-81906:2003.

Impregnację prowadzono na wysuszonych, zmatowionych papierem ściernym i odpylonych próbkach, w temperaturze pokojowej. Na płytki gipsowe roztwory nakładano sześciokrotnie, w odstępach 2 minut. Próbki zapraw i krążki do przepuszczalności pary wodnej impregnowano dwukrotnie w odstępach 10 minut, a betony – trzykrotnie, w odstępach 5 minut. Czas pomiędzy kolejnymi warstwami impregnatów oraz ich ilość dobrano na podstawie chłonności podłoża.

Przygotowano również serię próbek pokrytych dodatkową warstwą preparatów organicznych, w celu zwiększenia skuteczności ochrony powierzchniowej. Wykorzystano dwa preparaty handlowe: wodną dyspersję akrylową, sprzedawaną jako akrylowy podkład gruntujący, oraz wodną emulsję silikonową – preparat hydrofobizujący. Oba preparaty rozcieńczono zgodnie z zaleceniami producentów. Nałożono jedną warstwę preparatu akrylowego, a siloksanowego dwie, z uwagi na lepsze wchłanianie tego pierwszego.

Próbki ważono na wadze laboratoryjnej przed i po nałożeniu preparatów, próbki ważono za pomocą wagi laboratoryjnej przed i po impregnujących, aby upewnić się, że nie wystąpiły znaczne różnice w ilości nałożonych preparatów. Przed rozpoczęciem badań próbki umieszczono na 24 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C, aby przyspieszyć ich wysychanie. Przyjęte oznaczenia próbek przedstawiono w tablicy 1.

samples were also cured for 28 days in water, after which they underwent accelerated carbonization and impregnation.

The mineral impregnates used were 10% aqueous solutions of aluminium sulphate and potassium aluminium sulphate and a prefabricated commercial preparation containing only zinc fluorosilicate. The percentage concentration of the latter was approx. 9.6%. All concentrations were determined as dry mass residue according to the Polish standard PN-C-81906:2003.

The impregnation was applied at room temperature, on dried, matted with sandpaper and dust free samples. The solutions were applied onto gypsum tiles six times, 2 minutes apart. The mortar samples and discs for vapour permeability were impregnated twice, with 10 minutes interval, and the concretes – three times, with 5 minutes intervals. The intervals between subsequent layers of impregnations and their numbers were determined based on the absorption of the substrates.

A series of samples covered with an additional layer of organic products were also prepared in order to increase the surface protection. To this end, two commercial materials were used: aqueous acrylic dispersion sold as an acrylic primer filler, and aqueous silicone emulsion – waterproofing preparation. Both of these preparations were diluted according to manufacturers' recommendations. The acrylic preparation was applied once, and the silicone preparation twice, due to the better absorption properties of the first.

The samples were weighed on laboratory scales before and after applying the preparations. The samples were weighed twice, before and after impregnation, in order to make sure that there were no significant differences in the amounts of the applied preparations. Before commencing the analysis, the samples were placed in a laboratory drier at 40°C for 24 hours, in order to accelerate their drying. The labels assigned to the samples are presented in Table 1.

One of the basic methods, that were used to study the reactions of mineral impregnates, with the cement matrix was XRD, which explains the choice of glass microspheres and granulated glass to serve as aggregates in mortars and concretes. This allowed to avoid coincidence with high intensity reflexes coming from the aggregate, which could have impeded recognition of reflexes

Tablica 1 / Table 1

OBJAŚNIENIE OZNACZEŃ PRÓBEK

SAMPLE LABELS WITH EXPLANATIONS

B - podłoże betonowe/- concrete substrate G - podłoże gipsowe/ gypsum substrate Z - podłoże z zaprawy cementowej/cement paste substrate	R* - brak impregnacji /without impregnation A – impregnacja/ impregnation with $AlK(SO_4)_2$ S – impregnacja/ impregnation with $Al_2(SO_4)_3$ F – impregnacja/ impregnation with $ZnSiF_6$	(-) - brak dodatkowej warstwy organicznej/- lack of additional organic layer 1 - dodatkowa warstwa akrylowa/ additional acrylic layer 2 - dodatkowa warstwa siloksanowa/ additional oxosilan layer
---	--	--

* próbka wzorcowa/standard sample

Jedną z podstawowych metod, jaką zastosowano do zbadania reakcji impregnatów mineralnych z matrycą cementową była rentgenografia, stąd dobór mikro kulek i grysu szklanego w roli kruszywa do zapraw i betonów. Pozwoliło to uniknąć koincydencji z refleksami o dużej intensywności pochodzącymi od kruszywa, które mogłyby utrudnić identyfikację refleksów pochodzących od produktów reakcji. Stosowano aparat Philips PW 1050/70 wyposażony w lampę Cu z filtrem Ni, a rentgenogram przypadał w zakresie $5-65^\circ 2\theta$.

Do zbadania wpływu impregnacji mineralnej na porowatość otwartą płytek wykorzystano porozymetrię rtęciową. Z uwagi na łatwość preparatyki, badaniu zdecydowano się poddać próbki gipsowe o grubości 3 mm i powierzchni 6x6 mm, wycięte z warstwy powierzchniowej płytek. Badanie wykonano aparatem Quantachrome Poremaster. Założono napięcie powierzchniowe rtęci równe $0,485 \text{ J/m}^2$, kąt zwilżania 130° .

Obserwację pod elektronowym mikroskopem skaningowym przełamów próbek wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Nova Nano SEM 200, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski. Próbki badano w atmosferze pary wodnej, pod ciśnieniem 60 Pa.

Badanie nasiąkliwości powierzchniowej przeprowadzono na wysuszonych płytkach, o znanej masie i powierzchni. Ścianki boczne próbek pokryto dwiema warstwami polimerowej „folii w płynie”, aby podciąganie kapilarne zachodziło wyłącznie przez impregnowaną powierzchnię czołową. Próbki umieszczono na plastikowej siatce, w naczyniu wypełnionym wodą, tak aby ich powierzchnie czołowe było zanurzone na głębokość około 3 mm, uruchamiając jednocześnie pomiar czasu. W wyznaczonych na podstawie przewidywanej nasiąkliwości interwałach, wynoszących 6 minut dla płytek gipsowych oraz 15 minut dla zapraw cementowych i betonów, próbki wyciągano z wody, przecierano mokrą szmatką do stanu powierzchniowo-suchego i dokonywano pomiaru ich masy. Uzyskane wartości przeliczono na nasiąkliwość powierzchniową, wyrażoną w g/cm^2 .

Przepuszczalność pary mierzono grawimetrycznie, za pomocą wypełnionych wodą, szczelnych pojemników z polietylenu, w których parowanie mogło następować wyłącznie przez znajdującą się w pokrywkach warstwę zaprawy. Aby zapewnić stałą wilgotność otoczenia, pojemniki przechowywano w pudełku wypełnionym żelalem krzemionkowym, jako sorbentem. Pomiaru wykonywano przez 6 kolejnych dni, aż do uzyskania stałych wartości. Końcowe wyniki badania przepuszczalności pary przedstawiono jako masę pary wodnej, przenikającej przez jednostkę powierzchni zaprawy w czasie jednej doby – $\text{mg/mm}^2\text{-doba}$.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Analiza rentgenograficzna

Próbki z warstwy powierzchniowej, poddanych impregnacji roztworami mineralnymi płytek gipsowych, oraz z zaprawy ce-

coming from reaction products. The apparatus used was Philips PW 1050/70, with CuK_α and the range of 2θ was $5-65^\circ$.

The effects of mineral impregnation on open porosity of the tiles were analysed with the use of mercury porosimeter. Due to the ease of processing, it was decided that 3 mm thick gypsum samples measuring 6x6 mm cut out from the surface layer of the tiles would be analysed. The analysis was carried out with the use of Quantachrome Poremaster. The assumed surface tension of mercury was 0.485 J/m^2 , and the wetting angle 130° .

The samples were analysed under the scanning electron microscope, Nova Nano SEM 200, equipped with an X-ray micro-analyser, under the pressure of 60 Pa, of a water vapour atmosphere.

Surface absorption was tested on dried tiles with a defined mass and surface area. The side walls of the samples were coated with two layers of polymer-based liquid film, so that the capillary action occurred only through the impregnated face. The samples were placed on a plastic net, in a container filled with water, so that their faces were submerged approx. 3 mm deep, at which point time measurement commenced. In intervals determined based on the expected water absorption, i.e. 6 minutes for gypsum tiles and 15 minutes for cement mortars and concretes, the samples were removed from water, wiped with a wet cloth until dry on the surface, and then weighed. The obtained values were then converted into surface absorption, expressed in g/cm^2 .

Vapour permeability was measured gravimetrically, with the use of water-filled, sealed polyethylene containers, in which evaporation could occur only through a layer of mortar, on the lids. In order to ensure constant ambient humidity, the containers were stored in a box filled with silica gel, as a sorbent. The measurement lasted for 6 consecutive days, until fixed values were obtained. The final results of vapour permeability testing were presented as a mass of water vapour that permeated a unit of surface area of mortar in 24 hours – $\text{mg/mm}^2\text{-day}$.

4. Results and discussion

4.1. XRD analysis

The samples of the surface layers of gypsum and mortar tiles, impregnated with mineral solutions, were analysed with XRD. Since this analysis detects only crystal phases, and it is impossible to detect gelatinous main products of the reactions of impregnates with the matrix with this method, we only determined for reaction by-products, i.e. gypsum, syngenite, calcium and zinc fluorides and ettringite.

The diffraction patterns of the surface layer of gypsum samples are presented in Fig. 1. In the case of the aluminium sulphate-coated sample, the analysis indicated the presence of three crystal phases: gypsum, calcite and quartz. The reaction between the impregnant and the matrix is evidenced by the reduction in intensities of the reflexes of calcite, as well as a slight difference in the

Na dyfraktogramie warstwy powierzchniowej płytki po impregnacji fluorokrzemianem cynku rozpoznano pięć faz: gips, kalcyt, kwarc oraz fluorki: wapnia i fluorek wapniowo-cynkowy. Pokrój kryształów gipsu nie uległ zmianie - proporcje jego refleksów są takie same, jak w próbce wzorcowej. O zajściu reakcji między fluorokrzemianem a matrycą świadczy niemal całkowity zanik refleksów kalcytu oraz pojawienie się refleksów związanych z fluorytem – CaF_2 , refleks główny przy $28,0^\circ 2\theta$, $d=3,145 \text{ \AA}$ i fluorkiem wapniowo-cynkowym – CaZnF_4 , refleks główny: $28,7^\circ 2\theta$, $d=3,091 \text{ \AA}$.

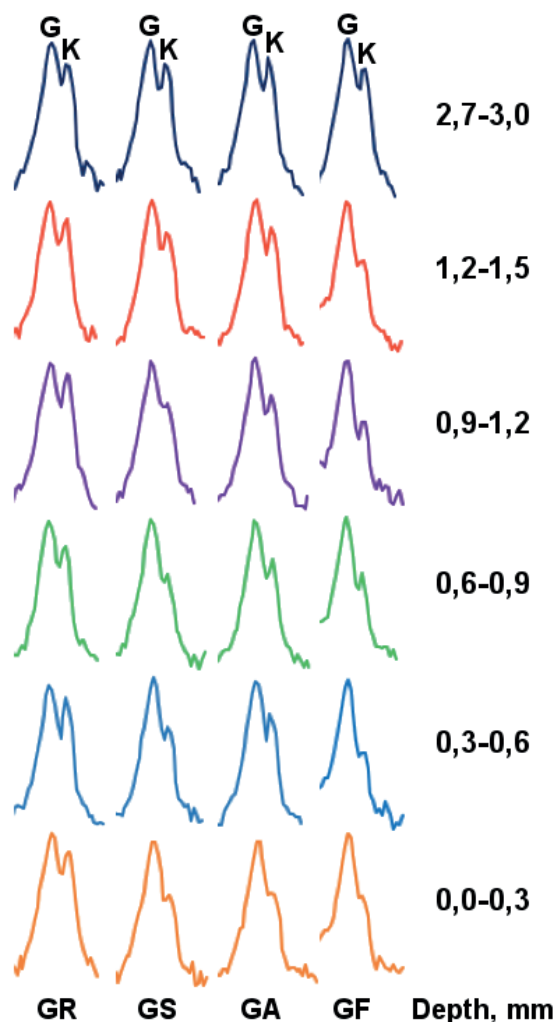
Płytki gipsowe wykorzystano również do zbadania głębokości wnikania impregnatów mineralnych. Od powierzchni płytek do głębokości 3,0 mm zdejmowano kolejno warstwy o grubości 0,3 mm, a następnie badano je rentgenograficznie. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2. Porównano intensywność zanikającego po impregnacji głównego refleksu kalcytu oraz wzajemne proporcje głównych refleksów gipsu z próbką referencyjną, w której były one stałe. Na podstawie tych refleksów ustalono, że głębokość na jaką wniknęły siarczan (VI) glinu oraz alun glinowo-potasowy nie przekraczała 1,5 mm, a dla fluorokrzemianu cynku wynosiła około 2,4 mm.

Zestawienie dyfraktogramów warstwy powierzchniowej próbek zapraw cementowych przedstawiono na rysunku 3. Powierzchnia zaprawy wzorcowej uległa całkowitej karbonatyzacji - podczas analizy znaleziono wyłącznie refleksy pochodzące od kalcytu, a także walerytu.

Na dyfraktogramie warstwy powierzchniowej zaprawy poddanej impregnacji siarczanem (VI) glinu występują refleksy gipsu, przy jednoczesnym zmniejszeniu intensywności refleksów kalcytu i walerytu. Świadczy to o reakcji impregnatu z matrycą zaprawy. Ten sam efekt stwierdzono w przypadku próbki impregnowanej alunem glinowo-potasowym, inne są jednak proporcje intensywności refleksów gipsu. Świadczy to o różnych warunkach jego krystalizacji i możliwości występowania obcych wtrąceń, przypuszczalnie w postaci niewielkiej zawartości syngenitu. Potwierdzenia tego szukano w trakcie późniejszej obserwacji produktów reakcji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Dyfraktogram próbki zaprawy impregnowanej fluorokrzemianem cynku wykazał występowanie fluorków CaF_2 i CaZnF_4 . Dodatkowym efektem jest większe niż w przypadku siarczanów podniesienie tła, w całym badanym zakresie kątów. Świadczy to o większym udziale fazy amorficznej w badanej próbce. Można przypuszczać, że jest to w dużej mierze wynik powstawania amorficznego żelu krzemionkowego - głównego produktu reakcji fluorokrzemianów z matrycą cementową.

Na podstawie przedstawionych wyników, oraz wobec braku refleksów pochodzących od nieprzereagowanych impregnatów, stwierdzić można, że wszystkie trzy preparaty przereagowały z matrycą badanych podłoży.



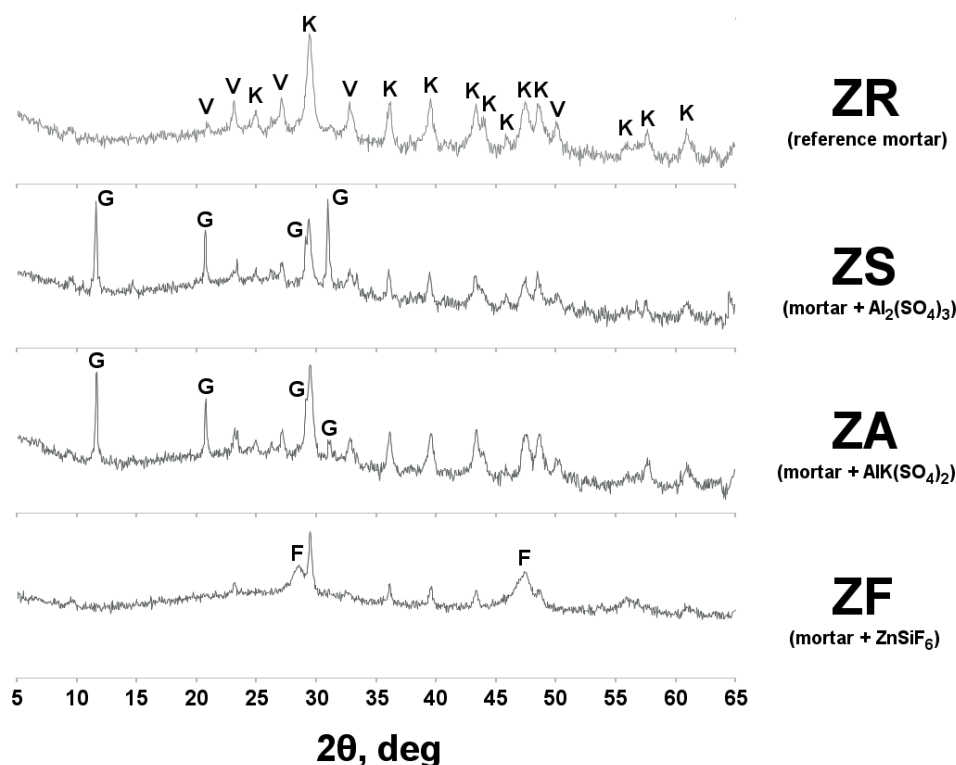
Rys. 2. Zestawienie wycinków dyfraktogramów poddanych impregnacji próbek gipsowych w zakresie kątowym $28,5^\circ-30,0^\circ 2\theta$, pobranych z różnej głębokości: G - gips, K - kalcyt

Fig. 2. Comparison of diffraction photograph fragments at angles ranging from 28.5° to $30.0^\circ 2\theta$ subject to impregnation of gypsum samples, collected from various depths: G - gypsum, K - calcite

deep, subsequent 0.3 mm thick layers were removed from the tiles, and examined with XRD. The obtained results are presented in Fig. 2. The intensity of the main calcite peak is disappearing after impregnation, and the proportions of main gypsum reflexes were compared with the reference sample, in which they were constant. Based on these peaks it was determined that the depth of penetration of aluminium sulphate and potash alum did not exceed 1.5 mm, whereas the depth of zinc fluorosilicate was approx. 2.4 mm.

The comparison of diffraction patterns of the surface layer of mortar samples is presented in Fig. 3. The surface of the reference mortar underwent complete carbonization – the analysis showed only reflexes coming from calcite and vaterite.

The diffraction pattern of the surface layer of mortar impregnated with aluminium sulphate shows reflexes of gypsum and of reduced intensity of calcite and vaterite. This indicates a reaction of the impregnate with the matrix of the cement mortar. The same effect



Rys. 3 Dyfraktogramy warstwy powierzchniowej próbek zapraw cementowych. F - fluorek wapnia/fluorek wapniowo-cynkowy, G – gips, K – kalcyt, V – wateryt

Fig. 3. XRD patterns of the surface layer of cement mortar samples. F - calcium fluoride/calcium-zinc fluoride, G – gypsum, K – calcite, V – vaterite

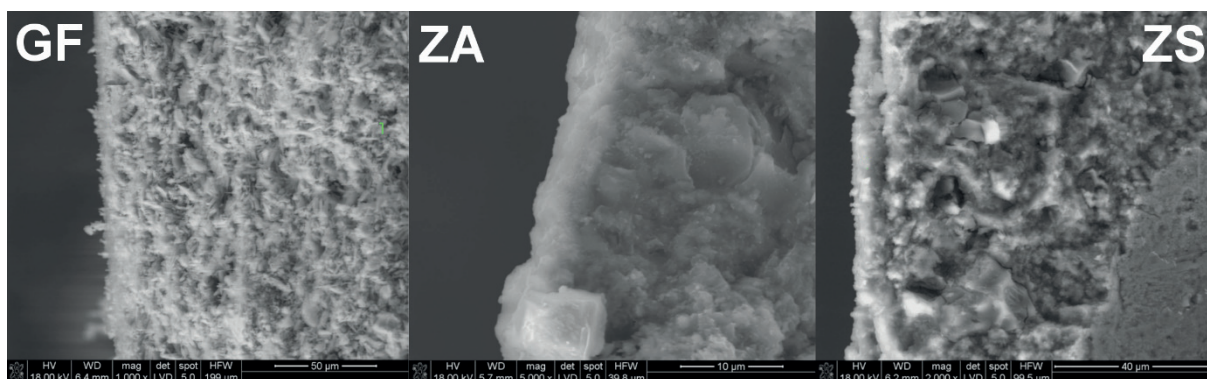
4.2. Obserwacje mikroskopowe

W warstwie powierzchniowej przełamów wszystkich próbek impregnowanych roztworami mineralnymi, bez warstwy organicznej, występuje lokalne zagęszczenie mikrostruktury, związane z dodatkowymi fazami amorficznymi, a także złożonymi z małych krystalitów. Świadczy to o reakcji impregnatów z matrycą zawierającą jony Ca^{2+} . Przykładowe zdjęcia pokazano na rysunku 4.

W próbkach na podłożu gipsowym, pokrytym roztworami siarczynu (VI) glinu oraz alunu glinowo-potasowego, w warstwie powierzchniowej, poza mikrostrukturą o większym zagęszczeniu,

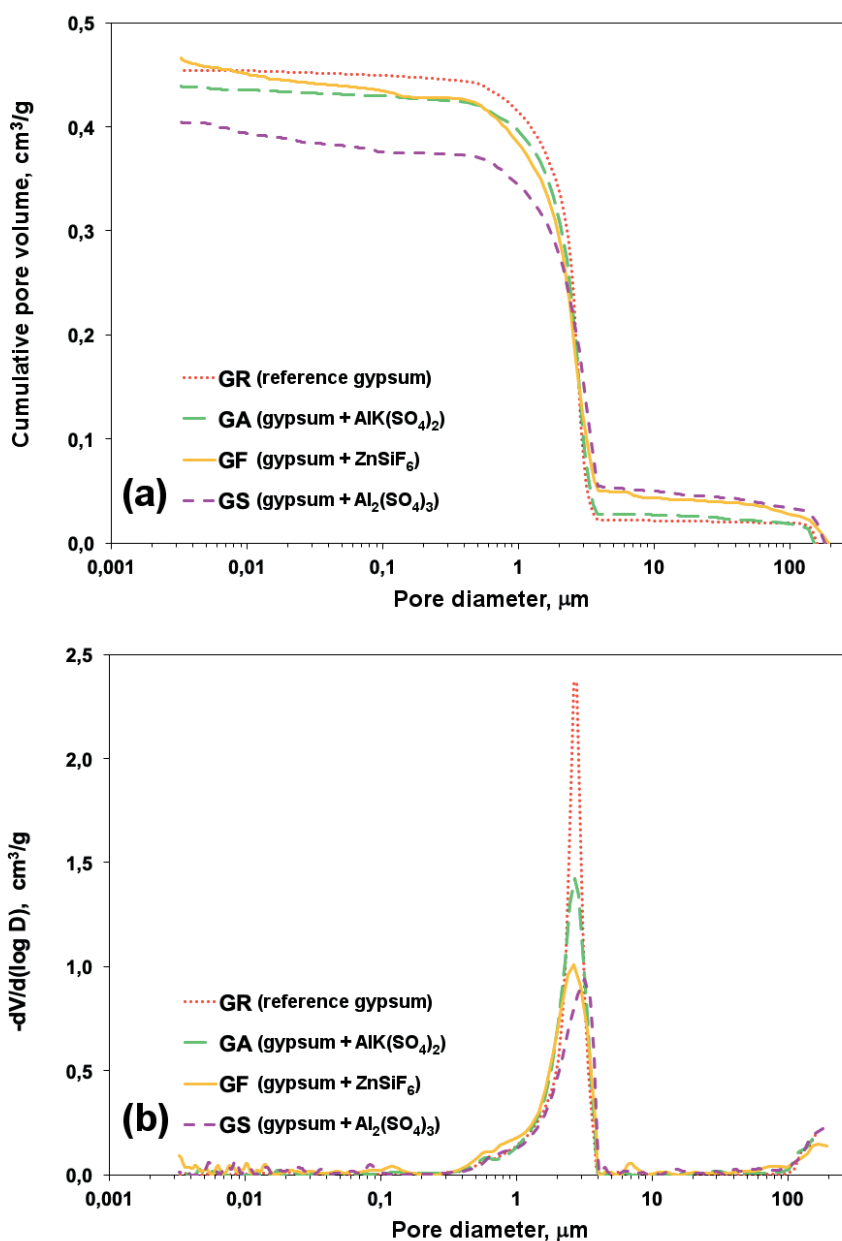
was determined in the case of the sample impregnated with potash alum, albeit with different proportions of the intensity of gypsum reflexes. This indicates different conditions of its crystallisation and the potential of foreign inclusions, supposedly in the form of a small syngenite crystallites. The above was to be confirmed during subsequent observation of reaction products, with scanning electron microscope.

The diffraction patterns of the mortar impregnated with zinc fluorosilicate showed CaF_2 and CaZnF_4 . Additionally, a greater bump was observed than in the case of sulphates, throughout the whole analysed angle range. This is due to a greater percentage of the



Rys. 4. Mikrostruktura impregnowanych próbek: GF – płytki gipsowa po impregnacji fluorokrzemianem cynku, ZA – płytki z zaprawy cementowej po impregnacji alunem glinowo-potasowym, ZS – płytki z zaprawy cementowej po impregnacji siarczanem (VI) glinu

Fig. 4. Microstructure of impregnated samples: GF – gypsum tile after impregnation with zinc fluorosilicate, ZA – mortar tile after impregnation with potash alum, ZS – mortar tile after impregnation with aluminium sulphate



Rys. 5. Sumaryczna objętość porów otwartych (a) i ich krzywa częstości (b) w impregnowanych próbkach gipsowych

Fig. 5. Total volume of open pores (a) and their frequency curve (b) in the impregnated gypsum samples

widoczne były różnice w pokroju kryształów gipsu, podczas gdy w głębiej położonych warstwach nie ulegał on zmianie. Wskazuje to na powstawanie gipsu jako jednego z produktów impregnacji. W warstwie powierzchniowej płytki gipsowej, po impregnacji alunem, udało się również lokalnie znaleźć różniące się pokrojem wtrącenia zawierające, według mikroanalizy spektroskopowej, potas. Wbudowywanie jonów potasowych w strukturę gipsu jest przypuszczalnie związane z powstawaniem syngenitu, którego nie udało się zidentyfikować w analizie rentgenowskiej. Impregnacja fluorokrzemianem cynku powodowała natomiast powstanie na powierzchni próbek bardzo szczelnej warstewki złożonej z bardzo małych krystalitów, lub amorficznej. Mikroanalizy tego obszaru na podłożu zaprawy cementowej wykazały niewielką zawartość fluoru i cynku oraz dużą krzemu, większą niż w typowej fazie C-S-H. Wyniki te odpowiadają postulowanemu mechanizmowi impregna-

amorphous phase in the analysed sample. It may be supposed that this is largely a result of the formation of amorphous silica gel – the main product of the reaction of fluorosilicate with cement matrix.

Based on the presented results, and due to a lack of reflexes coming from non-reacted impregnates, it can be assumed that all three preparations reacted with the matrix of the analysed substrates.

4.2. Microscopic observations

The surface layer of the fractures of all samples impregnated with mineral solutions, without an organic layer, is showing a local concentration of microstructure, connected with additional amorphous phases and phases comprised of small crystallites. This indicates a reaction of impregnates with a matrix containing Ca²⁺ ions. Examples of microstructure are presented in Fig. 4.

cji, związanemu z powstawaniem krystalicznych fluorków wapnia i cynku oraz amorficznej krzemionki (3).

4.3. Porozymetria rtęciowa

Wyniki badania porowatości przedstawiono na rysunku 5. Wszystkie trzy impregnaty mineralne zmniejszyły objętość porów kapilarnych badanych próbek, w porównaniu do próbki referencyjnej. Całkując krzywe częstości [rysunek 4b] i porównując znajdujące

Tablica 2/ Table 2

NASIĄKLIWOŚĆ POWIERZCHNIOWA PRÓBEK

OBTAINED VALUES OF SURFACE ABSORPTION OF THE SAMPLES

Sample label Oznaczenie próbek	Surface absorption, after time/Absorpcja powierzchniowa, po czasie, g/cm ²						Decrease in final absorption after impregnation Zmniejszenie końcowej absorpcji po impregnacji, %
	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min	
Cement mortar samples/Próbki zaprawy cementowej							
ZR	0.058	0.094	0.121	0.141	0.164	0.177	-
ZA	0.030	0.052	0.071	0.085	0.106	0.118	33.1
ZS	0.029	0.058	0.083	0.105	0.134	0.153	13.8
ZF	0.031	0.054	0.071	0.087	0.113	0.132	25.4
ZA1	0.011	0.017	0.023	0.028	0.040	0.052	70.8
ZS1	0.008	0.013	0.018	0.022	0.030	0.037	79.2
ZF1	0.010	0.016	0.021	0.025	0.034	0.042	76.4
ZA2	0.006	0.008	0.010	0.011	0.013	0.016	90.8
ZS2	0.005	0.008	0.009	0.011	0.014	0.017	90.4
ZF2	0.004	0.005	0.006	0.007	0.009	0.010	94.4
Concrete samples/Próbki betonowe							
BR	0.036	0.048	0.057	0.065	0.080	0.091	-
BA	0.031	0.040	0.047	0.055	0.067	0.078	14.1
BS	0.022	0.032	0.039	0.046	0.060	0.070	22.9
BF	0.032	0.043	0.052	0.059	0.073	0.085	6.8
BA1	0.016	0.023	0.029	0.035	0.049	0.060	34.4
BS1	0.011	0.017	0.022	0.026	0.034	0.042	54.2
BF1	0.009	0.012	0.016	0.018	0.023	0.027	70.8
BA2	0.011	0.018	0.026	0.031	0.042	0.053	42.2
BS2	0.006	0.010	0.012	0.017	0.022	0.028	69.1
BF2	0.006	0.008	0.010	0.012	0.016	0.017	81.7
Oznaczenie próbek Sample label	Surface absorption, after t, /Absorpcja powierzchniowa po czasie t, g/cm ²					Decrease of final absorption after impregnation Zmniejszenie absorpcji po impregnacji, %	
	6 min	12 min	18 min	24 min	30 min		
Gypsum samples/Próbki gipsu							
GR	0.453	0.465	0.467	0.468	0.468	-	
GA	0.452	0.455	0.457	0.457	0.458	2.1	
GS	0.402	0.405	0.406	0.406	0.408	12.8	
GF	0.357	0.422	0.425	0.425	0.427	8.8	
GA1	0.095	0.135	0.179	0.207	0.231	50.6	
GS1	0.064	0.097	0.122	0.143	0.160	65.8	
GF1	0.055	0.091	0.126	0.156	0.184	60.7	
GA2	0.039	0.085	0.142	0.204	0.263	43.8	
GS2	0.012	0.028	0.086	0.195	0.319	31.8	
GF2	0.009	0.011	0.015	0.022	0.029	93.8	

The surface layer of the samples from the gypsum substrate, coated with aluminium sulphate and potash alum, apart from the microstructure with greater concentration, showed differences in the morphology of gypsum crystals, although these were unchanged in deeper layers. This indicates the formation of gypsum as one of the impregnation products. The surface layer of the gypsum tile impregnated with alum also contained local inclusions with different habits, containing potassium, which was found with spectroscopic analysis. The incorporation of potassium ions into the structure of

się pod nimi powierzchnie obliczono, że zastosowanie $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ ograniczyło objętość dużych porów kapilarnych, o średnicy w przedziale $0,1\text{--}15\ \mu\text{m}$, o 9%, ZnSiF_6 - o 15%, a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - o 21%. Należy mieć jednak na uwadze, że w badaniu porowatości rtęć wnikała do porów przez wszystkie ściany dociętych próbek, podczas gdy impregnacji poddano wyłącznie ich powierzchnię czołową.

4.4. Nasiąkliwość powierzchniowa

Wyniki badania przedstawiono w tablicy 2. Zastosowanie impregnatów mineralnych pozwoliło zmniejszyć nasiąkliwość wszystkich badanych podłoży o kilkanaście, do nawet kilkudziesięciu procent, bez zastosowania dodatkowej warstwy organicznej.

W próbkach gipsowych efekt jest słabszy niż w przypadku zapraw cementowych i betonów, co przypisać można większej wyjściowej porowatości, powodującej większą ilość produktów reakcji, niezbędną do zablokowania porów.

Roztwory siarczanów były skuteczniejsze od komercyjnego preparatu fluorokrzemianu cynku o zbliżonym stężeniu - w przypadku gipsów i betonów $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zmniejszył ich nasiąkliwość odpowiednio o 12,8% i 22,9% w porównaniu do próbek wzorcowych, natomiast najlepszą impregnację zaprawy cementowej zapewnił $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, ograniczając absorpcję wody aż o 33,1%. Spośród wszystkich próbek, niezależnie od podłoża, najlepiej sprawdził się układ fluorokrzemian cynku - siloksan. Pozwolił on ograniczyć nasiąkliwość płytek gipsowych o 93,8%, zapraw cementowych o 94,4%, a betonów - o 81,7%, względem próbek wzorcowych. Wynik ten jest znacznie lepszy, niż w przypadku siarczanów, co sugeruje, że powstająca w wyniku impregnacji za pomocą ZnSiF_6 amorficzna krzemionka wchodzi w reakcję z siloksanem, powodując dodatkowe uszczelnienie mikrostruktury. Zagadnienie to wymaga jednak dalszych badań. Ciekawie prezentują się wyniki próbek gipsowych impregnowanych siarczanami i siloksanem - po pierwszych 12 minutach pomiaru zdawały się mieć mniejszą nasiąkliwość od tych z nałożoną warstwą akrylową, potem jednak nastąpiło zniszczenie powłoki ochronnej, w wyniku czego ostatecznie lepsze w zmniejszeniu absorpcji wody okazały się układy siarczanowo-akrylowe. W próbkach o mniejszej porowatości, czyli w zaprawach cementowych i betonach, układy z siloksanem miały zawsze lepsze właściwości od próbek z powłoką akrylową.

4.5. Przepuszczalność pary wodnej

Wyniki pomiarów, przeliczone na przepuszczalność pary wodnej na jednostkę powierzchni zaprawy [$\text{mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{doba})$], przedstawiono na rysunku 6.

We wszystkich impregnowanych próbkach zachowana została przepuszczalność pary wodnej, co oznacza, że badane układy pozwalają na odprowadzenie wody z podłoża. Próbki impregnowane fluorokrzemianem cynku oraz preparatami ZnSiF_6 -siloksan i $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ -siloksan wykazały nieco większą przepuszczalność od próbki wzorcowej. Przypuszczalnie impregnaty reagując z węglanem wapnia, zawartym w matrycy cementowej powodują jego zniszczenie, a powstałe w wyniku tego pory wypełniają się żelo-

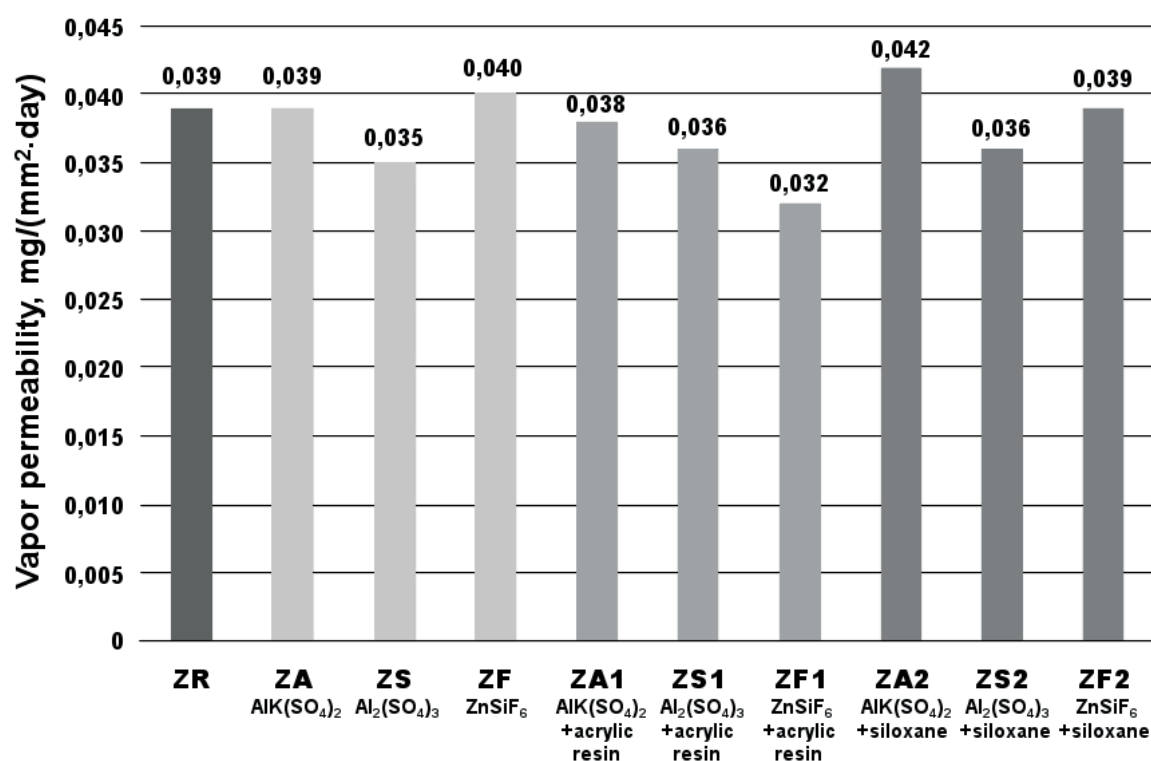
gypsum is supposedly correlated with the formation of syngenite, which was not identified by the XRD. Impregnation with zinc fluorosilicate, on the other hand, caused the formation of a very tight and thin fine-crystalline, almost amorphous layer on the surface of the samples. The analysis of chemical composition of this area on the mortar substrate showed small amounts of fluorine and zinc as well as a high content of silicon – higher than in the C-S-H phase. These results correspond to the postulated impregnation mechanism, connected with the formation of crystal calcium and zinc fluorides and amorphous silica (3).

4.3. Mercury porosimetry

The results of the porosimetric analysis are presented in Fig. 5. All three mineral impregnates decreased the volume of the capillary pores of the analysed samples, compared to the reference sample. By integrating the frequency curves [Fig. 5b] and comparing the planes underneath them, it was calculated that application of $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ reduced the volume of large capillary pores, with diameters between 0.1 and 15 μm , by 9%, ZnSiF_6 by 15%, and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ by 21%. It needs to be noted, however, that during the porosimetric analysis, mercury entered the pores through each wall of the cut samples, whereas only their faces were impregnated.

4.4. Surface water absorption

The results of the analysis are presented in Table 2. Mineral impregnates decreased the absorption of all of the analysed substrates by ten to several dozen percent, without the need to apply an additional organic layer. This effect is less prominent in gypsum samples than in mortars and concrete, which may be ascribed to a greater starting porosity that translated to a higher number of reaction products, required to block pores. Sulphate solutions worked more efficiently than the commercial zinc hexafluorosilicate preparation with a similar concentration – in the case of gypsums and concretes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ it decreased their absorption by 12.8% and 22.9% respectively compared to reference samples, while mortar was best impregnated by $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, which reduced water absorption by as much as 33.1%. Out of the all samples, regardless of the substrate, the best-working combination was zinc fluorosilicate – siloxane. It reduced the absorption of gypsum tiles by 93.8%, mortars by 94.4% and concretes by 81.7%, compared to reference samples. This result is notably better than the result for sulphates, which suggests that amorphous silica, formed as a result of impregnation with ZnSiF_6 , reacts with siloxane, causing additional sealing of the microstructure. However, the above findings require further analysis. An interesting result was obtained for gypsum samples impregnated with sulphates and siloxane – after the first 12 minutes these seemed to have lower absorption than the ones with an acrylic layer, however, this was followed by a partial destruction of the protective coating, which eventually resulted in the sulphate – acrylic combination, being better at reducing water absorption. As for samples with lower porosity, i.e. mortars and concretes, combinations with siloxane always exhibited better properties than the ones with acrylic coating.



Rys. 6. Wyniki badania przepuszczalności pary wodnej

Fig. 6. Results of water vapour permeability test

wymi produktami reakcji krzemionki z wodorotlenkiem glinu, które blokują dostęp wody do porów, ale pozostawiają je otwartymi dla gazów. Widoczne jest zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej przez próbki, na które nałożono preparat akrylowy sięgające 18% w układzie z fluorokrzemianem - jest to przypuszczalnie wynikiem tworzenia się na powierzchni próbek ciągłego polimerowego filmu. Może on powodować całkowite zamknięcie porów i uniemożliwienie transportu pary wodnej. Spośród preparatów mineralnych, najbardziej przepuszczalność pary wodnej zmniejszył siarczan (VI) glinu - dla próbki bez dodatkowego składnika organicznego spadła ona o 10% w porównaniu do próbki wzorcowej.

5. Wnioski

- 1) Zastosowane substancje mineralne reagują ze składnikami podłoża cementowego oraz domieszkami podłoża gipsowego, czyli zawierające reaktywne związki wapnia.
- 2) Zidentyfikowane rentgenograficznie krystaliczne produkty reakcji impregnatów mineralnych z podłożem: w przypadku siarczanu (VI) glinu i alunu glinowo-potasowego - gips, a w przypadku fluorokrzemianu cynku - fluorki wapnia oraz fluorek wapniowo-cynkowy. Z bilansu reakcji wnioskować można również o powstawaniu faz amorficznych, których występowanie stwierdzono w badaniu mikroskopowym.
- 3) Nie udało się metodą rentgenograficzną znaleźć w impregnowanych próbkach syngenu. Odpowiadające mu składem fazy

4.5. Water vapour permeability

The results of the analysis converted into water vapour permeability by a unit of surface area of mortar [mg/(mm²·doba)], are presented in Fig. 6.

All of the impregnated samples retained water vapour permeability, which means that the analysed combinations allow for water drainage from the substrate. The samples impregnated with zinc fluorosilicate and ZnSiF₆ – siloxane and AlK(SO₄)₂ – siloxane combinations showed slightly higher permeability than the reference sample. This may be due probably to a fact that when reacting with calcium carbonate contained in a cement matrix, the impregnates cause its etching, and the resulting pores are filled with gelatinous products of the reaction silica with aluminium hydroxide, which block the access of water into the pores, while leaving them open to the gasses. Water vapour permeability is reduced by samples coated with the acrylic preparation, by up to 18% in combinations with fluorosilicate. It is probably the result of the formation of a continuous polymer film on the surface of the samples, which may cause complete closure of the pores and prevent the flow of water vapour. Out of all the mineral preparations, aluminium sulphate caused the higher reduction of water vapour permeability – by 10%, in the sample without an additional organic component, in comparison with the reference sample.

zaobserwowano jednak podczas analizy mikroskopowej przełamów, co pozwala przypuszczać, że krystalizuje on w bardzo niewielkiej ilości, w postaci wtrąceń pomiędzy kryształami gipsu, przez co jego refleksy nie występują na dyfraktogramach.

- 4) Modyfikacja mikrostruktury przez środki impregnujące powoduje zmniejszenie porowatości kapilarnej i ograniczenie nasiąkliwości podłoża, natomiast w niewielkim stopniu wpływa na transport pary wodnej.
- 5) Zastosowanie dodatkowej warstwy organicznej wyraźnie poprawia właściwości powierzchni. Szczególnie korzystne jest połączenie fluorokrzemianu z siloksanem.

Literatura / References

1. L. Czarniecki, P. Łukowski, A. Garbacz, „Naprawa i ochrona konstrukcji z betonu: komentarz do PN-EN 1504”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017
2. L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferra, E. Redaelli, R. Polder, „Corrosion of steel in concrete. Prevention, diagnosis, repair”, Wydawnictwo Wiley-VCH, Weinheim 2013
3. P. Łukowski, „Modyfikacja materiałowa betonu”, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2016
4. L. Jia, C. Shi, X. Pan, J. Zhang, L. Wu, „Effects of inorganic surface treatment on water permeability of cement based materials”, *Cem. Concr. Comp.* **67**, 85-92 (2016).
5. X. Pan, C. Shi, J. Zhang, L. Jia, L. Chong, „Effect of inorganic surface treatment on surface hardness and carbonation of cement-based materials”, *Cem. Concr. Comp.*, **90**, 218-224 (2018)
6. X. Pan, Z. Shi, C. Shi, X. Hu, L. Wu, „Interactions between inorganic surface treatment agents and matrix of Portland cement-based materials”, *Constr. Build. Mater.*, **113**, 721-731 (2016)
7. United States Department of the Army, „Concrete and Masonry”, Washington, 1964
8. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków/Warszawa 2010
9. A. Gabrisova, J. Havlicka, „Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values”, *Cem. Concr. Res.* **21**, 1023-1027 (1991)
10. M. Sivakumar, M. Emamjomeh, „Electrochemical method for fluoride removal: Measurement, Speciation and Mechanisms”, Environmental Postgrad Conference, Environmental change: Making It Happen (pp. 1-8), Australia: School Civil & Chemical Engineering, RMIT, 2005
11. K.J. Hüniger, O. Henning, „Zur Bildung von Gipskristallen aus übersättigten Calciumsulfatlösungen”, *Zement-Kalk-Gips* **41**, 174-175 (1988)
12. S. Smillie, E. Moulin, D.E. Macphree, F.P. Glasser, „Freshness of cement: conditions for syngenite $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formation”, *Adv. Cem. Res.*, **19**, 93-96 (1993)
13. M. Fiertak, A. Kozak, „Właściwości ochronne wybranych powłok zabezpieczających beton przed karbonatyzacją”, *Cement Wapno Beton*, **7**, 25-27 (2002)
14. PN-C-81906:2003: Wodorozcieńczalne farby i preparaty do gruntowania

5. Conclusions

- 1) Mineral substances react with components of a mortar substrate and with admixtures of a gypsum substrate, i.e. containing reactive calcium compounds.
- 2) XRD analysis revealed crystal products of the reaction of mineral impregnates with a substrate: in the case of aluminium sulphate and potash alum – gypsum, and in the case of zinc fluorosilicate – calcium fluorides and zinc-and-calcium fluoride. Probably it can also be inferred from the reaction balance that amorphous phases were formed, which was found during microscopic analysis.
- 3) The XRD method failed to identify syngenite in impregnated samples. Phases, that corresponded to syngenite with regard to composition, were nevertheless observed during a microscopic analysis of fractures, which leads to a supposition that it crystallises in a very small amount between the crystals of gypsum, hence its reflexes are not observed in the diffraction analysis.
- 4) Modification of microstructure induced by impregnates reduces capillary porosity and absorption of the substrates, but affects water vapour flow to a minor extent.
- 5) An additional organic layer significantly improves surface properties. The combination of fluorosilicate and siloxane is especially favourable.