

1. Úvod

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřil na sledování vlivu hydrofobizace na horniny resp. objekty zatížené vzlínající vlhkostí a vodorozpustnými solemi. Úvodem bych rád zmínil hlavní důvody volby daného tématu.

Po dobu svého studia jsem měl možnost setkat se s řadou historických objektů s různým typem i rozsahem poškození. Při průzkumu, přípravě dokumentace či provádění restaurátorských prací, jsem si často musel položit otázku, proč a jak jejich destrukce probíhá, v čem je typická, co jí způsobuje a jak by bylo možné jí zabránit nebo alespoň zpomalit další poškození.

Jednou z možných cest, která se v současnosti při záchraně historických kamenných objektů poměrně hojně používá, je tzv. hydrofobizace – výrazná redukce příjmu kapalné vody. Při použití tohoto typu ošetření se však vynoří několik neodbytných otázek. Je tento zásah, který není od prvopočátku součástí daného celku a přináší řadu možných pozitiv, ale na druhé straně i rizik, skutečně žádoucí a z hlediska delší životnosti pro dané dílo (horninu) vhodný?

Diskutabilní je hydrofobizace objektů zatěžovaných vzlínající vlhkostí resp. objektů se zvýšeným obsahem vodorozpustných solí. Obecně platí pravidlo, že v tomto případě znamená hydrofobizace spíše větší riziko než zpomalení koroze. V následující práci jsem se pokusil napodobit a studovat tuto situaci v laboratorních podmínkách. Hlavním cílem práce bylo prozkoumat a následně potvrdit nebo naopak vyvrátit výše uvedenou zásadu o negativních vlivech hydrofobizace na objekty zatížené vzlínající vlhkostí.

2. Teoretická část

2.1 Koroze kamene

Prakticky každý materiál, horniny nevyjímaje, podléhá ve větší nebo menší míře negativním změnám tzv. korozi. Lze ji stručně charakterizovat jako proces způsobující v konečném důsledku viditelné změny povrchu (barva, lesk, struktura), zhoršení mechanických vlastností a často i změny tvaru. Koroze kamene je obvykle poměrně složitý proces vyvolaný celou řadou rozličných faktorů. Z hlediska mechanismu hlavních korozních pochodů lze poškozování kamene rozdělit do tří základních skupin: koroze fyzikální, koroze chemická a koroze biologická. Velká část korozních procesů probíhá jen za přítomnosti vody. Bez vody se výrazně zpomalují nebo prakticky zastavují.

2.1.1 Fyzikální koroze

Značná část destrukcí je vyvolaná pouze fyzikálními jevy. V jejich průběhu dochází ke změnám fyzikálních vlastností kamene bez změny jeho chemického složení. Příčinami jsou nejčastěji změny teploty, vzdušné vlhkosti, kolísání obsahu vlhkosti v kameni, zamrzání vody nebo krystalizace solí. Jednotlivé procesy jsou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

2.1.2 Chemická koroze

Při chemické korozi dochází k chemické přeměně a ke změně chemického složení původního materiálu v důsledku reakcí s okolím. Zdrojem látek vyvolávajících chemickou korozi mohou být atmosférické škodliviny, okolní terén nebo okolní části objektu případně i nevhodný sanační zásah. Nejčastěji působí atmosférické škodliviny (oxidy síry a oxid uhličitý - vedlejší produkt při

spalování fosilních paliv, oxidy dusíku - doprava, amoniak, ozón, lokálně chlorovodík a jiné). Nejčastěji bývají atakovány karbonátové sloučeniny, zejména uhličitan vápenatý – CaCO_3 . Ten je podstatnou složkou většiny maltovin a některých hornin (vápenec, mramory, pískovce s vápenatým tmelem). Se změnou chemického složení dochází i ke změně vlastností těchto sloučenin (např. z málo rozpustných sloučenin se stávají rozpustnější sloučeniny; dochází ke změnám objemu sloučenin,...). Navenek se tyto změny můžou projevovat zhoršením mechanických vlastností (pevností, pružností, modul pružnosti), tvaru, objemu, porosity, barevnosti, rozpustnosti, ...atd.

2.1.3 Biologická koroze

Biologická koroze je souhrnem destrukčních pochodů vyvolaných činností živých organismů. Obvykle je kombinací fyzikálních a chemických destrukčních mechanismů (prorůstání kořenového systému do substrátu - kamene, zadržování vody, tvorba kyselého prostředí, chemický rozklad substrátu, barevné změny na povrchu, ...)

2.2 Voda v kameni

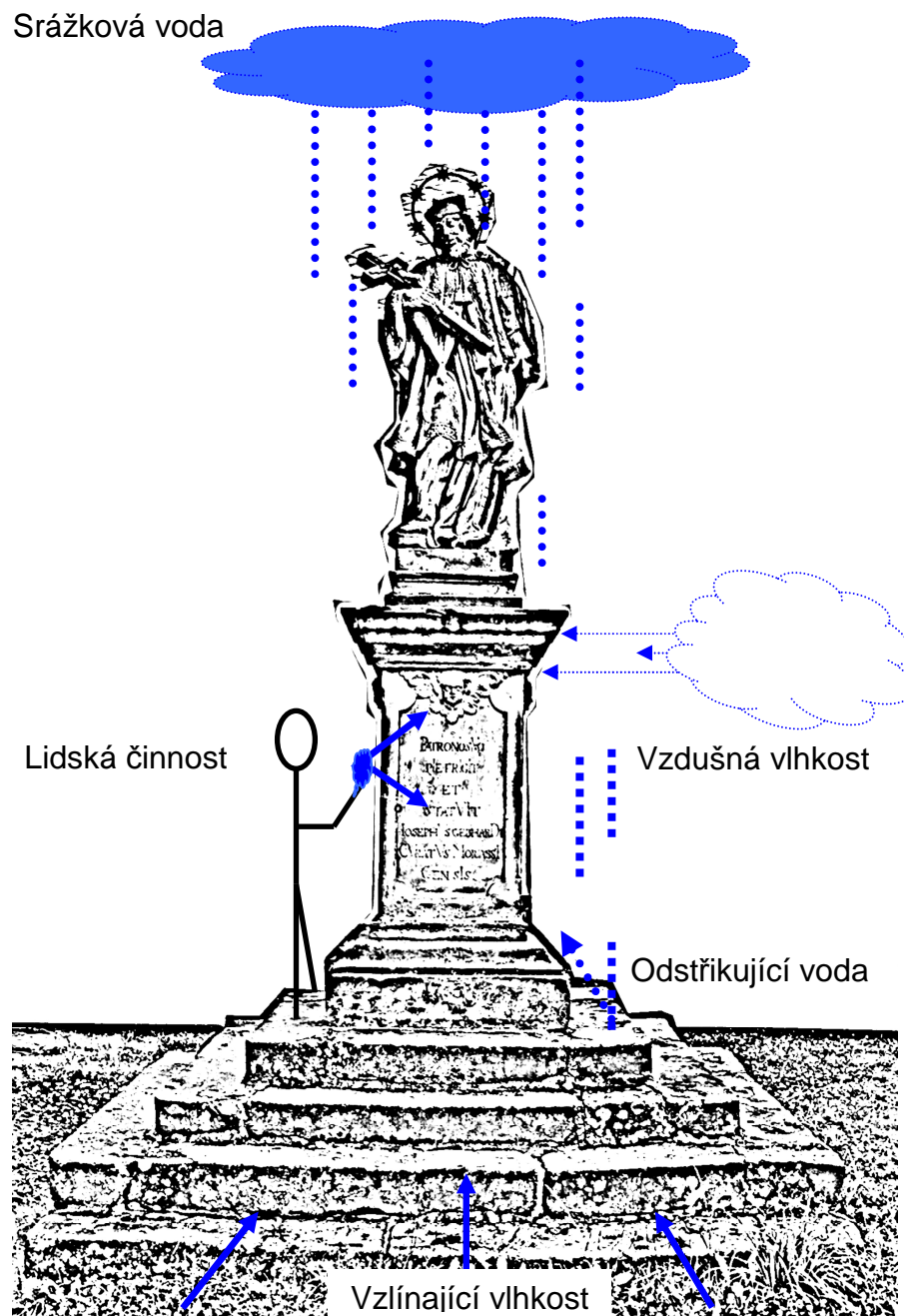
Přítomnost vody je velmi často podmiňujícím faktorem mnoha korozních jevů. V následujícím textu jsou proto popsány zdroje vlhkosti, mechanismy jejího transportu a hlavní korozní jevy, které v našich podmínkách s přítomností vody zásadně souvisejí.

2.2.1 Zdroje vlhkosti

Kamenné objekty v exteriéru jsou zatíženy srážkovou (déšť, sníh), odstříkující vodou i vodou vzlínající z okolního terénu. Zdrojem kapalné vody může být i kondenzovaná vzdušná vlhkost, nebo voda přijatá v důsledku

hygroskopie daného materiálu. I vlastní restaurátorský zákrok (např. čištění) může být zdrojem značného množství kapalné vody ^{Obr. 1}. Pronikání vody do kamene umožňuje kapilární vztlínání, kondenzace vody na povrchu nebo v kapilárním systému horniny, zadržování vody hygroskopickými sloučeninami, případně i v důsledku difuze a osmózy.

Obr. 1. Zdroje vlhkosti pro exteriérové kamenné objekty



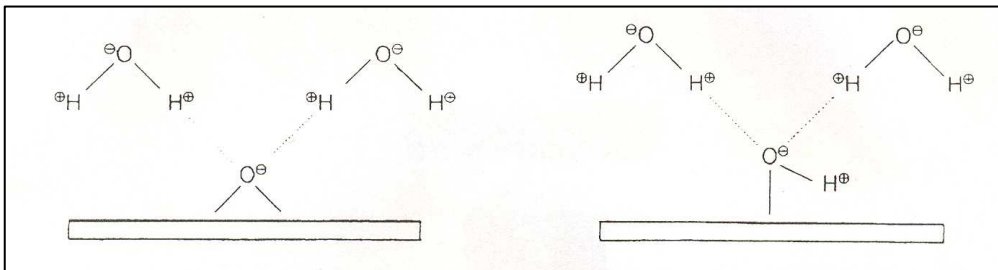
2.2.2 Transport vody v kameni

Hlavní silou umožňující kapilární vztlínání v porézních materiálech je působení vzájemných přitažlivých sil mezi molekulami vody a povrchem pórů – kapilár daného materiálu. Povrchy hornin resp. povrch kapilár a pórů v horninách je vysoce polární a proto i hydrofilní, jelikož molekuly vody jsou rovněž silně polární ^{Obr. 2}.

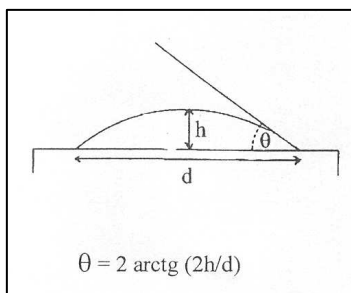
Výška vztlínání i rychlost transportu kapalin v porézních materiálech závisí nejvíce na průměru kapilár ^{Obr. 4} (menší kapiláry jsou kapilárně aktivnější), povrchovém napětí (schopnosti kapaliny smáčet povrch kapilár, kterou lze definovat pomocí tzv. úhlu smáčení ^{Obr. 3}) a hustotě kapaliny.

Migrace vody v kameni je kromě kapilárních sil ovlivňována i některými dalšími faktory jako např. obsah solí, tepelný gradient a samozřejmě gravitace.

Obr. 2. Působení přitažlivých sil při smáčení polárního povrchu kamene polárními molekulami vody (Torraca, G. – Weber, J., *Poröse baustoffe*. Wien1986.)



Obr. 3. Úhel smáčení (čím menší je úhel smáčení, tím je smáčení efektivnější) (Torraca, G. –Weber,J., *Poröse baustoffe*. Wien1986.)



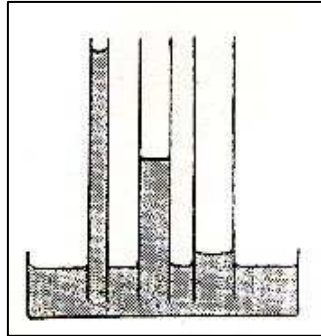
Legenda:

Θ - úhel smáčení

h - výška kapky

D - průměr kapky

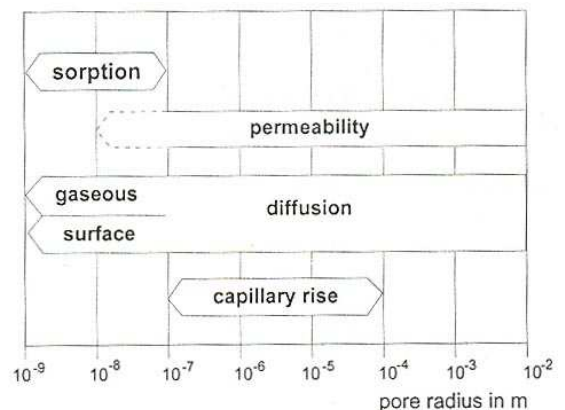
Obr. 4. Vztah výšky vztlínání v závislosti na průměru pórů (v kapilárách s menším průměrem dochází ke vztlínání do větší výšky) (Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno.)



Obr. 5. Prostupnost vody podle průměru pórů (kapilárně aktivní jsou hlavně póry s průměrem 10^{-4} až 10^{-7} m) (Wbelli, B., *Podium chloride damane to porous bulding materiále*. Technice Universiteit Delft 2006.)

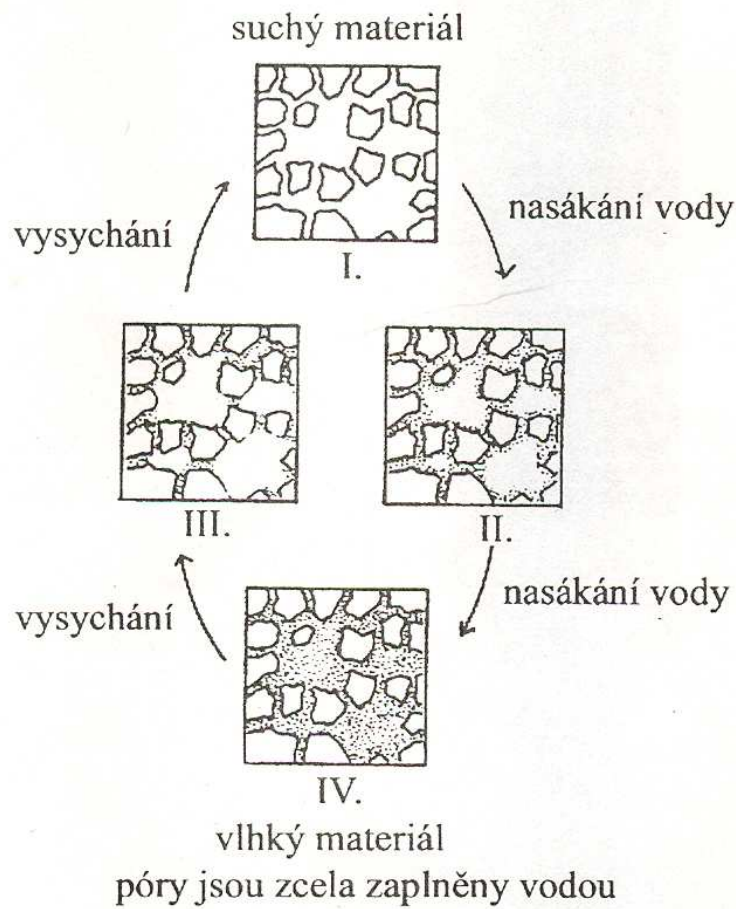
Legenda:

sorption	sorpce
permmeability	propustnost
gaseous diffusion	plynná difuze
surface diffusion	povrchová difuze
capillary rise	kapilární vztlínání

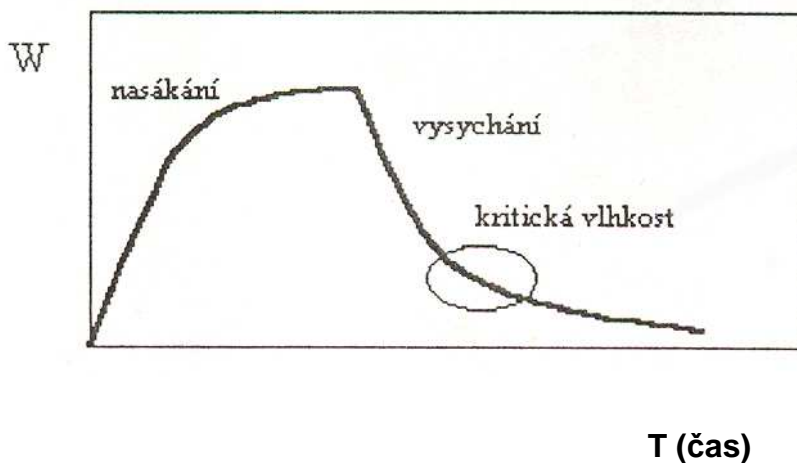


Přijímání a uvolňování vody neprobíhá úplně rovnoměrně, ale obvykle v určitých fázích. Nejdříve dojde k zaplnění menších, kapilárně aktivních pórů a až následně k zaplnění - nasycení celého porézního systému vodou. Naopak při vysychání se voda uvolní nejdříve z větších pórů a až později dojde k vyschnutí kapilár s menším průměrem. Vysychání se zpravidla při určitém obsahu vlhkosti výrazně zpomalí. Tato vlhkost bývá označována jako kritická. Vysoké hodnoty kritické vlhkosti jsou z hlediska koroze velmi nevýhodné, protože materiál je schopný delší dobu zadržovat vodu a riziko poškození se zvyšuje.

Obr. 6. Proces přijímání (nasákání) a uvolňování (vysychání) vody v kameni
(Torraca, G. – Weber, J., *Poröse baustoffe*. Wien 1986.)



Obr. 7. Průběh přijímání (nasákání) a uvolňování (vysychání) vody v kameni
(Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování, na Fakultě restaurování
Univerzity Pardubice, nepublikováno.)



2.3. Mrazové poškození a krystalizace vodorozpustných solí

2.3.1 Působení mrazu

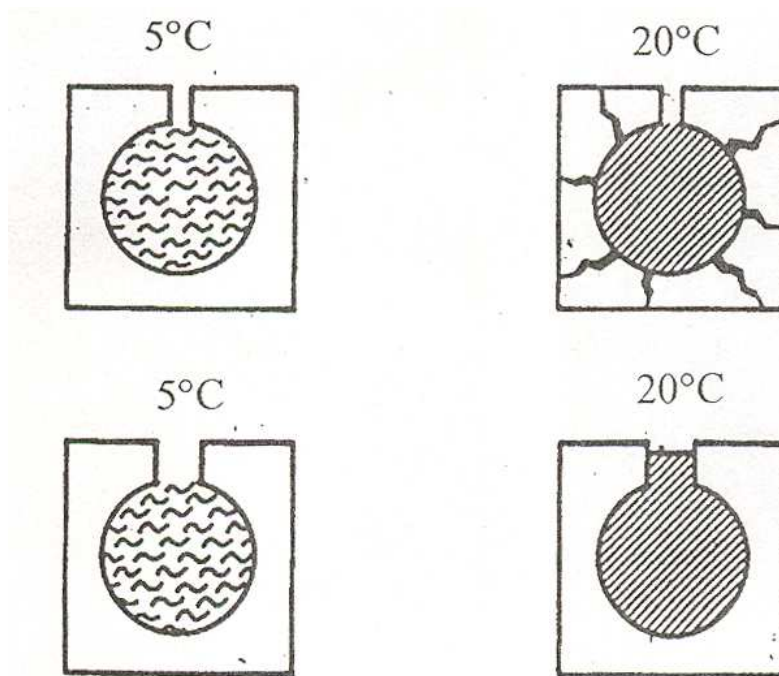
Voda při přechodu z kapalného do tuhého skupenstva, tj. při zamrznání zvětšuje svůj objem a snižuje objemovou hmotnost (led plave na vodě). Pokud k tomuto zamrznání dochází v uzavřeném prostoru např. v kapilárním systému horniny, tak může dojít k vzniku značných tlaků na stěny pórů (tlaky až do 2000 kg/cm² na stěny póru ^{Obr. 8, Obr. 9}). Při cyklickém opakování tohoto procesu dochází k vzniku mikrotrhlin, narušování adheze mezi jednotlivými částicemi kamene a proto i k postupné ztrátě pevnosti resp. jeho úplnému rozpadu.

Obr. 8. Nárůst krystalů ledu v pórech, kapilárách a v prasklinách

(Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno.)



Obr. 9. Působení tlaku v závislosti na tvaru pórů a jejich distribuci. Porézní systémy s převahou větších pórů jsou obvykle méně náchylné na poškození než systémy s malými, kapilárně aktivními póry. (Torraca, G. – Weber, J., *Poróse baustoffe*. Wien 1986.)



2.3.2 Koroze vyvolaná působením vodorozpustných solí

Zdrojem solí může být vztlínající vlhkost z okolního terénu, transport při zatékání z okolních částí objektu, chemická koroze samotného materiálu, biologický materiál nebo mikrobiologická činnost (např. přeměna močoviny na dusitany a dusičnany) a často i nevhodný sanační zásah. V praxi působí reálné nebezpečí jen určité typy solí. Nejčastěji způsobují poškození chloridy, sírany a dusičnany ^{Tab. 1.}

Podle druhu a distribuce solí je někdy možné určit jejich pravděpodobný zdroj. Zdrojem síranů může být chemická koroze (např. síran vápenatý), některé druhy stavebních hmot (např. cement, cihly) ale i nevhodný sanační zásah. Chloridy se vyskytují nejčastěji v blízkosti komunikací (důsledek zimních posypů). Dusičnany ve vysokých koncentracích se nacházejí často v lokalitách se zemědělskou činností (hnojení) ale i často v centrech historických měst (chybějící nebo nefungující kanalizace v minulosti).

Sírany patří k méně „mobilním“ solím a proto se častěji vyskytují v nižších částech objektu nebo v blízkosti zdroje zasolení. Je to dáno poměrně menší rozpustností a pohyblivostí iontu než u dusičnanů a chloridu. Ty jsou schopny poměrně rychlé migrace do větších vzdáleností a proto i hledání jejich zdroje můžeme předpokládat ve větší vzdálenosti od místa jejich nálezu či spíše jejich největšího korozního vlivu.

Tab. 1. Nejdůležitější škodlivé vodorozpustné soli vyskytující se ve stavebních materiálech. (Bayer, K., *přednášky z předmětu Technologie restaurování, na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno.*)

Sírany	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	síran vápenatý dihydrát, sádrovec
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	síran hořečnatý heptahydrát,
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	síran sodný dekahydrát, mirabilit
Na_2SO_4	síran sodný bezvodý, thenardit
K_2SO_4	síran draselný
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	ettringit
Chloridy	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	chlorid vápenatý hexahydrát, antarktit
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	chlorid vápenatý dihydrát
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	chlorid hořečnatý, bischofit
NaCl	chlorid sodný, halit
KCl	chlorid draselný, sylvit
Dusičnany	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	dusičnan hořečnatý hexahydrát, nitromagnesit
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dusičnan vápenatý tetrahydrát, nitrokalcit
NaNO_3	dusičnan sodný
KNO_3	dusičnan draselný

Uhličitany	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	uhličitan sodný dekahydrát
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	uhličitan sodný heptahydrát
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	uhličitan draselný

2.3.2.1 Destrukční mechanizmy

A. Krystalizace

Při pronikání vody do porézního systému kamene jsou spolu s vodou do kamene „zanášeny“ i vodorozpustné soli ve formě roztoků. V procesu vysychání se voda vypařuje a koncentrace solí ve zbylém roztoku narůstá. Při přesycení roztoku začne přebytečná sůl krystalizovat a krystaly mohou postupně vyplnit póry nebo část pórů daného materiálu ^{Obr.7}. Při krystalizaci a vyplnění pórů pak dochází k vzniku tlaku krystalů na stěny pórů a kapilár. Cyklická krystalizace pak vede podobně jako cyklické zamrzání vody v porézním systému k poškozování porézního materiálu – zhoršování mechanických vlastností, deformaci tvaru nebo i úplnému rozpadu. Míra a rychlost poškození závislá na vlastnostech (např. rozpustnost, krystalizační tlak ^{Tab.2}), koncentraci solí, vlastnostech horniny (zejména její porosity) a podmínek ve kterých se daný objekt nachází (teplota, relativní vzdušná vlhkost, stabilita klimatických podmínek, proudění vzduchu).

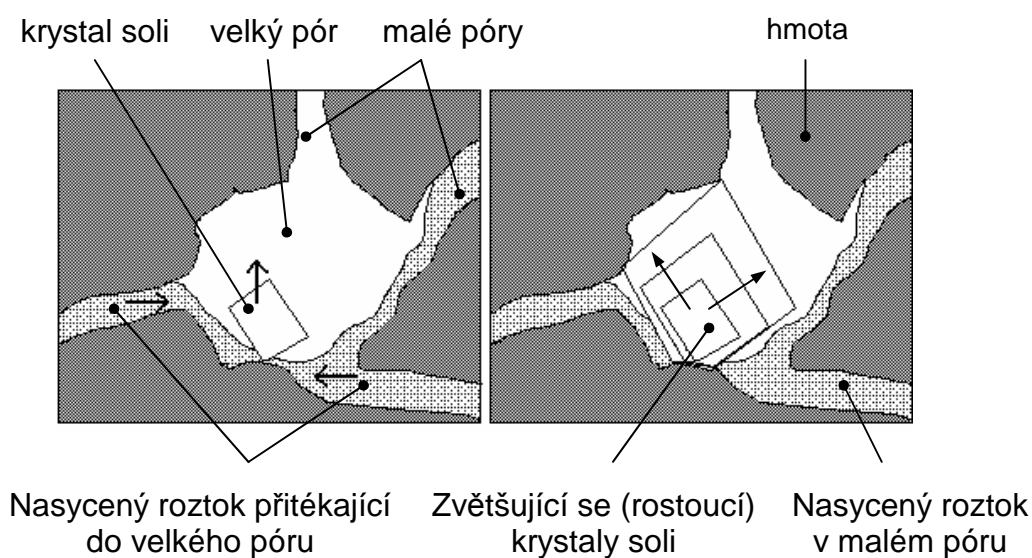
Z hlediska vlastností hornin jsou náchylnější na poškození horniny resp. porézní materiály s vyšším obsah menších pórů. Materiály s vyšším poměrným obsahem velkých pórů jsou obvykle proti vodorozpustným solím odolnější.

Tab. 2 Krystalizační tlaky nejčastějších škodlivých vodorozpustných solí
(Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování, na Fakultě restaurování
Univerzity Pardubice, nepublikováno.)

Vzorec soli	Krystalizační tlak (N/mm ²)			
	C/CS=2		C/CS=10	
	0°C	50°C	0°C	50°C
CaSO ₄ · 2H ₂ O	33,5	39,8	112,0	132,5
CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	28,2	33,4	93,8	111,0
MgSO ₄ · 7H ₂ O	10,5	12,5	35,0	41,5
MgSO ₄ · 6H ₂ O	11,8	14,1	39,5	49,5
MgSO ₄ · 1H ₂ O	27,2	32,4	91,0	107,9
MgSO ₄ · 10H ₂ O	7,2	8,3	23,4	27,7
Na ₂ SO ₄	29,2	34,5	97,0	115,0
NaCl	55,4	65,4	184,5	219,0
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	7,8	9,2	25,9	30,8
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	10,0	11,9	33,4	36,5
Na ₂ CO ₃ · 1H ₂ O	28,0	33,3	93,5	110,9

C/CS - hodnota udávající stupeň přesycení roztoku

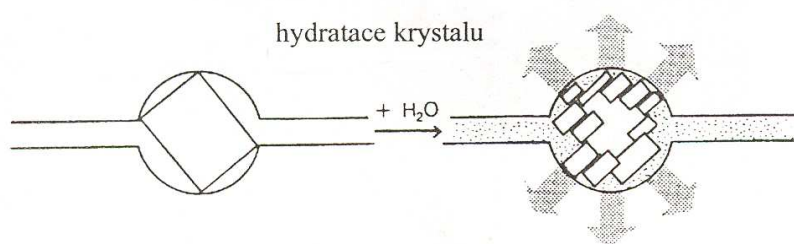
Obr.10. Schematické znázornění nárůstu krystalů soli v porézním systému
(Heidingsfeld, V. a kolektiv, *Nátěry fasád*. Grada, Praha 2002.)



B . Hydratace solí

Hydratují jen některé sole schopné na sebe chemicky vázat určitý definovaný počet molekul vody a tím vytvářet tzv. hydráty. Přečody z jedné hydratované formy do druhé jsou doprovázeny změnami objemu a poměrně velkými hydratačními tlaky ^{Obr.11}. Například bezvodý síran sodný - Na_2SO_4 se navázáním vody změní na dekahydrát - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Vliv na rychlost a četnost jednotlivých přeměn má relativní vzdušná vlhkost prostředí a teplota ^{Tab. 3.}
^{Tab. 4.} Nejnebezpečnější jsou soli u nichž dochází k přechodu z jedné hydratované formy do druhé za běžných klimatických podmínek jako jsou: síran sodný, uhličitan sodný a dusičnan sodný.

Obr.11. Hydratace krystalu a zvětšení objemu
 (Torraca, G. – Weber, J., *Poröse baustoffe*. Wien 1986.)



Tab. 3. Hydratační reakce některých vodorozpustných solí v závislosti na teplotě (Zehnder, K; Arnold, A., *Crystal growth in salt efflorescence Journal of Crystal Growth* 97, 1989)

	150°C		200°C
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	
	32,4°C		
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	Na_2SO_4	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	30°C		100°C
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	200°C		
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	32°C		35,4°C
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

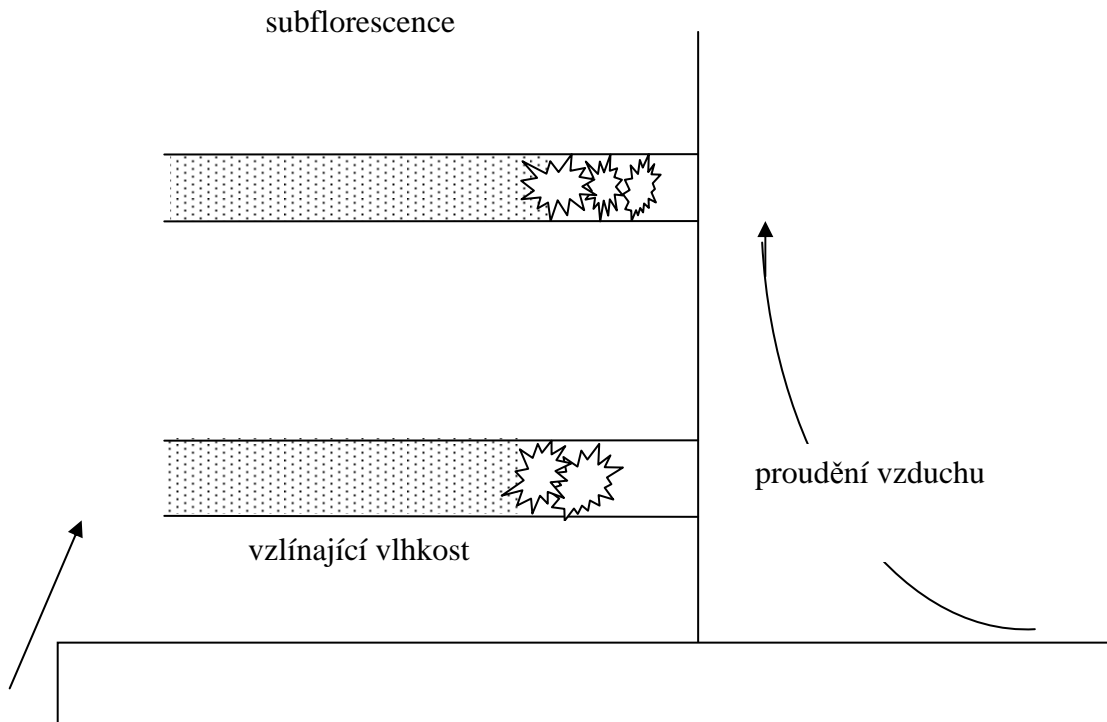
Tab. 4. Hydratační tlaky některých vodorozpustných solí (Zehnder, K; Arnold, A., *Crystal growth in salt efflorescence Journal of Crystal Growth* 97, 1989)

Hydratační reakce	Hydratační tlak (N/mm ²) T=20°C, rh=70%
CaSO ₄ .1/2H ₂ O → CaSO ₄ .2H ₂ O	114,5
MgSO ₄ .6H ₂ O → Mg SO ₄ .7H ₂ O	6,8
Na ₂ CO ₃ .1H ₂ O → Na ₂ CO ₃ .7H ₂ O	28,4

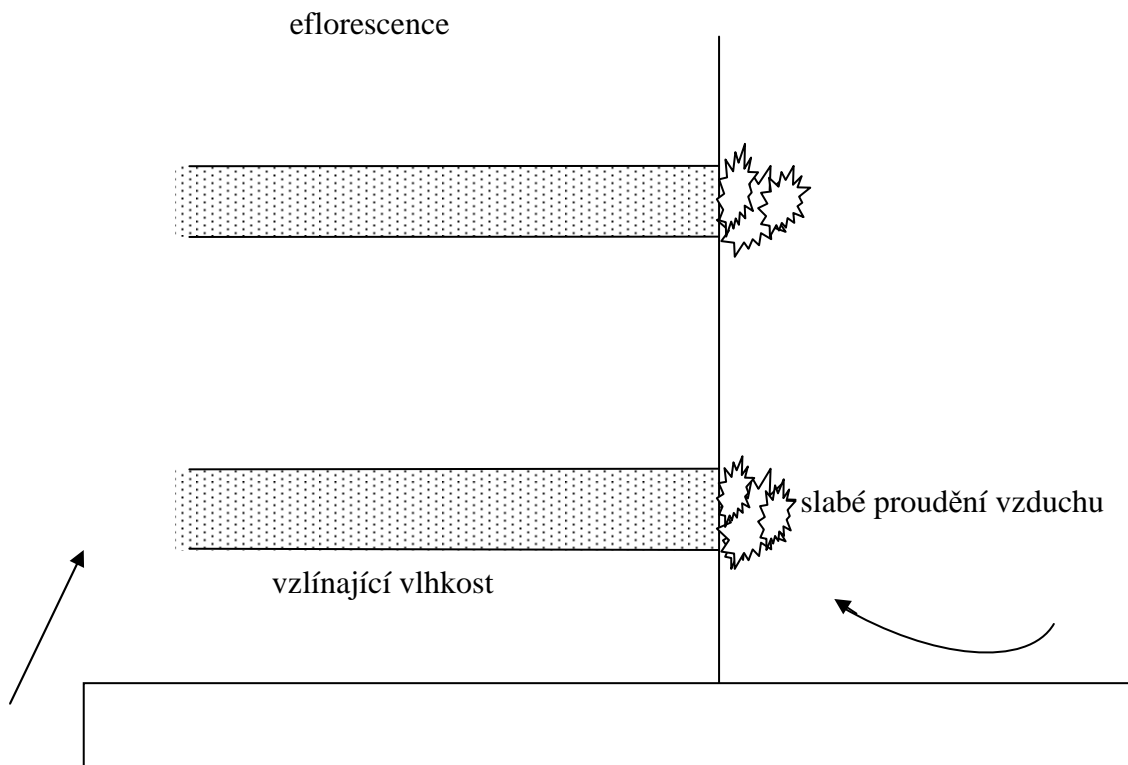
2.3.2.2 Tvorba výkvětů

V závislosti od podmínek, ale i typu soli a horniny může docházet ke tvorbě krystalů solí na povrchu - efflorescence ^{Obr.12}, nebo pod povrchem - subflorescence ^{Obr. 13}. V praxi často probíhají oba procesy souběžně. Od uvedených podmínek závisí i tvar vzniklých krystalů soli. Subflorescence nejsou na první pohled viditelné, ale korosivní působení je v tomto případě zpravidla větší a působení solí se často projeví až po mechanickém poškození povrchových vrstev. Vyšší teploty nebo intenzivnější proudění vzduchu podporuje spíše vznik subflorescencí. V podmínkách s méně intenzivním odpařováním vody, kde mají krystaly „čas na růst“ se můžou zase více vytvářet povrchové výkvěty. Za určitých okolností můžou soli vytvářet nebo se podílet na tvorbě krust na povrchu „zasoleného“ materiálu. Krusty mají tendenci odtrhávat se od podkladu spolu s poškozenou vrstvou kamene, což je často spojeno se značnými ztrátami původního materiálu.

Obr. 12. Transport solí a jejich krystalizace na povrchu - eflorescence

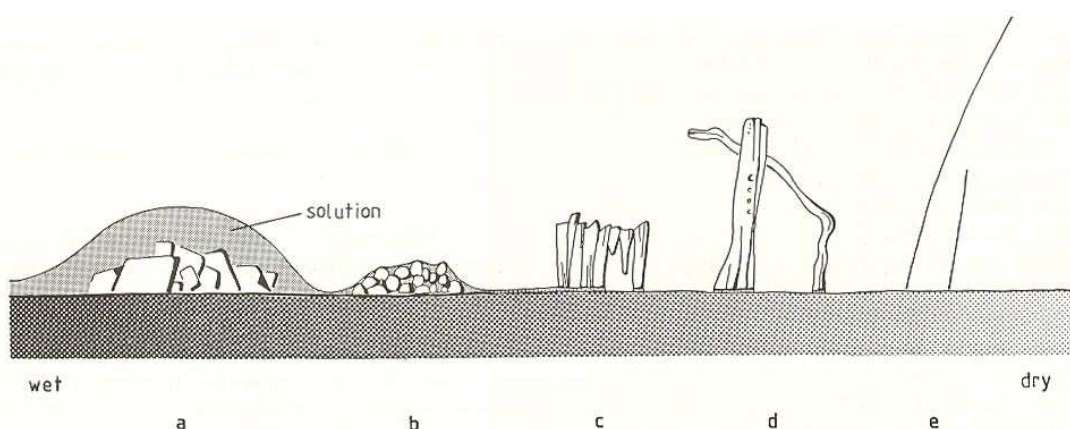


Obr. 13. Transport solí a jejich krystalizace pod povrchem - subflorescence



Obr. 14. Nárůst krystalů s poklesem vlhkosti podkladu

(Zehnder, K; Arnold, A., *Crystal growth in salt efflorescence Journal of Crystal Growth* 97, 1989)



1 fáze: velké krystaly rostou ponořené ve filmu z nasyceného roztoku soli (a)
2 fáze: zrnitá krusta s izometrickými krystaly překrytá filmem z roztoku soli (b)
3 fáze: vláknitá krusta vyrůstající z tenkého, ale souvislého filmu solného roztoku (c)
4a fáze: výkvěty silných ohnutých vláken, které rostou z relativně velkých izolovaných bodů z tenkého filmu solného roztoku (d)
4b: výkvět tenkých rovných vláken, které rostou na relativně malých izolovaných bodech z tenkého filmu solného roztoku (e)

2.3.2.3 Hygroscopicita solí

Hygroscopicita je schopnost látek přijímat ze vzdušné vlhkosti vodu a zadržovat jí v kapalné formě. Je nutné dodat, že se jedná o fyzikálně vázanou vodu a hygroscopicita nesouvisí se schopností některých solí vytvářet hydratované formy.

U jednotlivých solí se tato schopnost liší. Míru této schopnosti vázat vzdušnou vlhkost lze vyjádřit pomocí tzv. rovnovážné vlhkosti. Rovnovážná vlhkost udává hodnotu relativní vlhkosti, která se vytvoří nad nasyceným roztokem soli v uzavřeném systému^{Tab. 5}. Je to hodnota při kterém je roztok soli s okolím v rovnováze – vodu nepřijímá a ani neuvolňuje. Při vyšší okolní relativní vzdušné vlhkosti dochází k "samo zředění" roztoku soli a k vázání vody

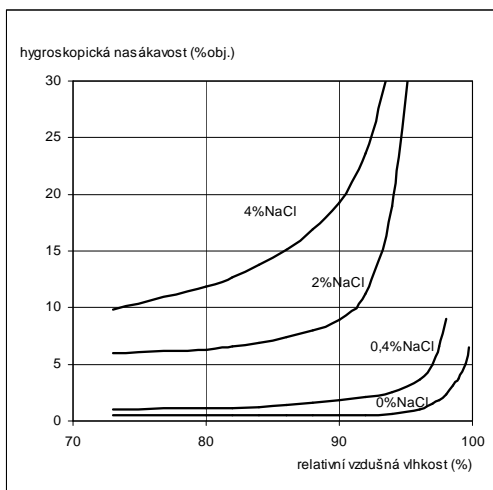
z okolí. Naopak při nižší relativní vlhkosti roztok vodu uvolňuje. Podle tohoto kritéria se sole dají rozdělit do tří skupin . První jsou soli s rovnovážnou vlhkostí nad 75%, které mohou v běžných podmínkách krystalizovat poměrně často. Druhou skupinu tvoří sole s hodnotou rovnovážné vlhkosti 50 – 75 %. Tento typ solí krystalizuje zřídka. Ve třetí skupině je tato hodnota pod 50% a v běžných podmínkách krystalizují výjimečně, zůstávají spíše v roztoku.

Množství hygroskopicky vázané vlhkosti závisí nejen na typu soli, ale i na její koncentraci. S rostoucí koncentrací solí se celkové množství hygroskopicky vázané vody zvyšuje ^{Obr. 15}.

Tab. 5. Rovnovážné relativní vlhkosti některých nasycených roztoků solí (Weber, H. und 16 Mitautoren, *Fassadenchutz und Bausanierung*. Expert verlag 1994, Renningen-Malsheim.)

Vzorec soli	Rovnovážní relativní vlhkost (%)	T (°C)
K_2SO_4	97	25
KNO_3	92,5	25
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	92	18,5
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	87	25
KCl	84,3	25
Na_2SO_4	81	25
NaCl	75,3	25
$NaNO_3$	73,9	25
NH_4NO_3	61,8	25
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52,9	25
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	50,0	25
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	42,8	25
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33,0	25
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29,0	25

Obr. 15. Hygroskopická nasákavost cihel při rozličném obsahu chloridu sodného (NaCl) při různé relativní vlhkosti. (Heidingsfeld, V. a kolektiv, *Nátěry fasád*. Grada, Praha 2002.)



2.3.2.4 Důsledky vlivu vodorozpuštěných solí

K poškození hornin dochází působením solí zpravidla až po několika cyklech, případně desítkách či stovkách cyklů.

V praxi je možné sledovat výsledky těchto negativních vlivů v podobě odpadávání povrchových vrstev, rozpadem a ztrátou soudržnosti materiálu. Výkvěty nemusí často působit pouze destrukcí hmoty, ale poškozují estetický vzhled objektu. Dalším projevem vlivu solí mohou být i deformace tvaru v souvislosti s objemovými změnami v důsledku krystalizace nebo hydratace solí.

Hygroskopicitu solí může významným způsobem ovlivnit míru zavlhčení zasolených objektů resp. jejich částí, což je často doprovázené tvorbou vlhkých „map“ na povrchu.

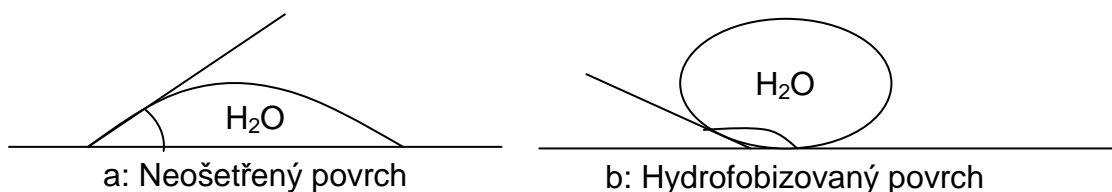
Soli mají negativní, urychlující vliv i na kovové materiály. Můžou například urychlit korozi kovových armatur.

Kritické množství soli se různí. Je dáno typem horniny, druhem soli, vlivem vnějšího a vnitřního prostředí (teplotou a vlhkostí).

2.4 Ochrana kamene proti vodě - princip hydrofobizace

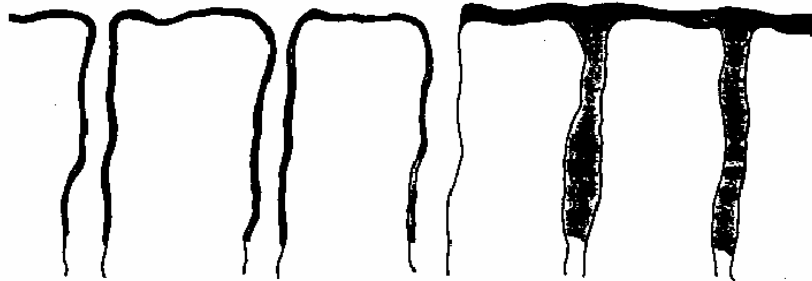
Hydrofobizace je způsob ochrany minerálních porézních materiálů založených na jeho redukcí nasákavosti vodou. Princip spočívá ve změně polaritě povrchu pórů a kapilár. Díky snížení jeho povrchového napětí (povrchových sil materiálu) se zvýší smáčecí úhel vody ^{Obr. 16} a sníží se i pronikání vody do ošetřeného objektu. Vytvoření ochranné vrstvy, velmi tenkého filmu z nepolárních materiálů (většinou z vosku, olejů, organokřemičitých polymeru) zabraňuje vytvoření absorpčního filmu vody. Výrazně se tak sníží afinita horniny nebo i jiného minerálního materiálu k vodě. Z původně hydrofilního materiálu se tak stává materiál vodoodpudivý – hydrofobní. Ve většině případů se jedná o bezbarvou povrchovou úpravu, která by neměla měnit lom světla v povrchových vrstvách, barvu ani lesk povrchu kamene.

Obr. 16. Smáčení ošetřeného a neošetřeného povrchu vodou.



Tenká vrstva hydrofobního filmu u „moderních“ v současnosti používaných hydrofobizačních prostředků jen minimálně zmenšuje průměr póru a tak zůstává zachována propustnost pro vodní páry ^{Obr. 17}. Hydrofobizací by se měl snížit příjem kapalné vody a tím omezit nebezpečí vzniku některých fyzikálních, chemických nebo biodegradačních procesů poškozování kamene (např. omezení nebezpečí mrazových poškození, nebo chemických reakcí s polutanty). Do jisté míry se může snížit i špinavost a některé hydrofobizační prostředky zlepšují odstranitelnost graffiti.

Obr. 17. Ošetření hydrofobizantem neuzavírajícím a uzavírajícím póry.
(Weber, H. und 16 Mitautoren, *Fassadenchutz und Bausanierung*. Expert verlag 1994, Renningen-Malsheim.)



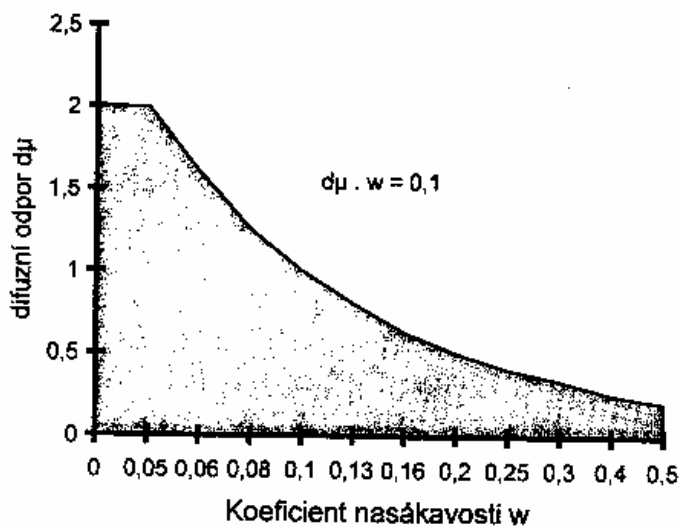
Správný hydrofobní povrch, prostupný pro vodní páry

Nesprávně ošetřený povrch je hydrofobní, ale neumožňuje prostupnost vodním páram

Pokud má hydrofobizace spolehlivě fungovat je zapotřebí, aby byl dodržen tzv. Künzeluv vztah (množství odpařených vodních pár je stejné nebo větší než množství vody, kterou za stejnou dobu povrch přijme) ^{Obr.18}.

$d\mu \cdot w \leq 0,1$ (násobek koeficientu nasákavosti a koeficientu paropropustnosti je menší nebo rovný 0,1)

Obr. 18. Grafické znázornění Künzelova vztahu
(Kotlík, P. a kolektiv, *Stavební materiály historických objektu*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, fakulta chemicko-inženýrská Praha 1999.)



Ideální hydrofobizační prostředek by měl splňovat tyto kritéria: vysoká vodoodpudivost, dobrá penetrace, neměnit fyzikální vlastnosti (paropropustnost, dlouhodobá stálost a trvanlivost), jednoduché zpracování, šetrný vůči životnímu prostředí, měl by být nelepivý, netoxický, vysoce transparentní (nemění vzhled podkladu), odolný vůči alkáliím a reverzibilní.

2.4.1 Historické konzervační resp. ochranné prostředky

Snaha chránit kamenné objekty před povětrnostními vlivy není jen otázkou posledních desetiletí, ale lze tvrdit, že člověk se už od dávných dob snažil o zlepšení jejich odolnosti a životnosti. Hlavním cílem bylo chránit je především před pronikáním vody a vlivem povětrnosti. Zároveň měly ochranné prostředky často i funkci estetickou. Byly založeny na obecně známých, empiricky získaných zkušenostech. Používali se různé přírodní materiály rostlinného, živočišného nebo i fosilního původu, např. vosky, pryskyřice, tuky, oleje, atd. Nanášely se ve formě roztoků, past v organických rozpouštědlech, nebo jako vodné disperze či emulze. Některé přetrvaly až do současnosti, jiné se již nepoužívají. Mezi některé historické přípravky, které se v současnosti ještě používají v kamenické praxi, patří oleje (např. lněná fermež) a vosky (např. včelí vosk) (*ústní sdělení*).

Dnešní pohled na tyto přípravky je značně kritický. Při jejich použití totiž často dochází k uzavření porézního systému kamene a tudíž i zabránění pronikání vodních par (kámen nemůže dýchat). Většina z přípravku mění optické vlastnosti povrchu (barvu, odstín nebo lesk). Dochází tím k nesplnění řady současných požadavků na hydrofobizační prostředky.

2.4.1.1 Lněná fermež

Lněný olej byl prokazatelně používán již 3000 p.n.l. v Dánsku, rovněž od 12.st. v antice. Byl používán pro rozmanité účely jako pojivo barev a laků, podklad pod zlacení, impregnace materiálů, ochrana proti vlhkosti.

Fermež je složena z lněného vysychavého oleje (případně zahuštěného), přírodního původu s příměsí sikativ (kovové oxidy obvykle do 2%hm. Rezináty a oleáty do 5%hm). Po chemické stránce se obsahuje lněný olej estery trojsytného alkoholu (glycerol) a mastných nasycených i nenasyčených kyselin (palmitové, stearové, olejové, linolové a linolenové). Získává se lisováním nebo extrakcí v organických rozpouštědlech.

Rychlost vysychání olejů je závislá od obsahu nenasycených mastných kyselin (dvojně vazby) tzv. stupně nasycení, který lze kvantifikovat pomocí jodového čísla (udává množství jodu, který se může navázat na dvojně vazby). Lněný olej patří mezi rychle vysychavé oleje s jodovým číslem 160 – 200. Má vysoký obsah kyseliny linolenové (48 – 60%) a filmy vysychají zpravidla během 2 – 5 dnů. Proces schnutí je způsoben vznikem větších makromolekul a sesíťováním (autooxidační reakce). Vytvrdnutý film se nazývá "linoxyn." V počátku schnutí olej zvyšuje hmotnost až do 28% a objem. V silnějších vrstvách může proto dojít k tvarovým deformacím. Rychlost vysychání je možné katalyzovat a urychlit sikativy (naftenáty, rezináty, oleáty, linoleáty).

Filmy z olejů postupně stárnou díky řadě vnějších vlivů jako světlo, teplo, vlhkost, přístup vzduchu. V průběhu stárnutí dochází k dalšímu síťování, ale i ke štěpení řetězců a vzniku nízkomolekulárních látek nebo oxidačních produktů. Výsledkem je změna vlastností filmu, často spojená i úbytkem jeho hmotnosti. Postupně může docházet k žloutnutí a tmavnutí, ztrátě pružnosti a k popraskání (krakeláži) filmu.

2.4.1.2 Včelí vosk

Je přírodní pevná látka lehce nažloutlá, živočišného původu (nepolární molekuly, hrubě až jemně krystalická), chemicky poměrně stabilní. Vosk je složen hlavně z esteru vyšších mastných kyselin. Dále obsahuje mastné kyseliny, volné alkoholy a uhlovodíky. Používá se již od starověku jako konzervační prostředek, modelovací materiál případně i pojivo barev v speciálních technikách (enkaustika). Je využíván až do současnosti pro impregnaci málo porézních materiálů (např. umělých mramorů nebo některých

hornin) jako ochrana proti vodě a povětrnostním vlivům. Negativní vlastností je, že za zvýšené teploty měkne a na lepivý povrch ulpívají nečistoty.

Získává se při vytavení včelích plástů ve vodě, čistí se ve vodě a bělí slunečním zářením nebo chemicky. Za normální teploty (20 °C) je v pevném skupenství. Při zahřívání se stává plastickou a snadno tvarovatelnou, teplota tání je od 61 – 69°C. Je rozpustný v organických rozpouštědlech, benzínech, olejích, terpentýnu, chlorovodíkových uhlovodících (za tepla lépe) a odolává působení kyselinám. Z hlediska stárnutí je považovaný za velmi stabilní. Tvorba filmu je fyzikální z taveniny nebo roztoku. Film je leštitelný, snášenlivý se všemi pigmenty a rovněž je hydrofobní.

2.4.2 Moderní hydrofobizační prostředky

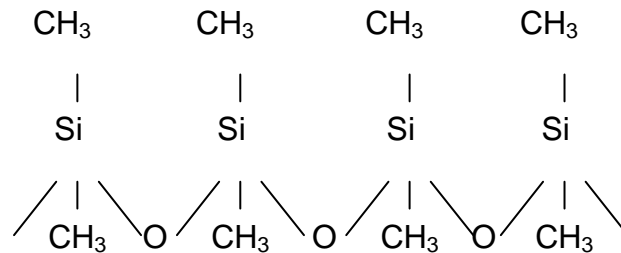
Dnes jsou stále hledány nové přípravky, které by splnily schopnosti ideálního hydrofobizačního prostředku, protože požadavky při ošetření památkových kamenných objektů jsou značné. Jedna skupina v současnosti používaných prostředků je na bázi organických sloučenin olejů, vosků a solí vyšších organických kyselin (mezi nejužívanější patří soli kyseliny stearové). Druhou výrazně převažující skupinu hydrofobizačních prostředků tvoří prostředky obsahující jako základní aktivní složku látky ze skupiny silikonů – silany, siloxany, polysiloxany a příp. silikonáty. Jejich výhodou je chemická stálost a vysoká vodoodpudivost i při relativně malém obsahu látky naneseném na chráněný povrch. Princip vysoké vodoodpudivosti spočívá v jejich chemickém složení a struktuře. Na základní řetězec, který je tvořený atomy křemíku a kyslíku jsou navázány kratší nebo delší nepolární postranné řetězce (zpravidla ze skupiny alkylů) ^{Obr. 19}. Tyto nepolární skupiny pak vytvářejí na povrchu pórů nepolární, vodoodpudivou vrstvičku a snižují tak nasákavost ošetřeného materiálu. Zkušenosti ukazují, že při správné aplikaci a volbě vhodného prostředku jejich účinnost neklesá ani po více jak dvaceti letech vystavení přírodním podmínkám.

Vhodný prostředek se volí podle typu hydrofobizovaného materiálu, jeho vlastností i podmínek v kterých je umístěn. Lze volit prostředky s vyšší nebo

nižší molekulovou hmotností, přičemž nízkomolekulární prostředky mají schopnost hlubší penetrace ^{Tab. 6}. Obsah účinné látky se pohybuje mezi 5 – 10% a to ať se jedná o roztok (v lakovém benzínů, hexan, izoparafínech apod.) nebo emulzi resp. mikroemulzi (aktivní látka ve vodě). Rozpouštědlo může rovněž ovlivnit hloubku penetrace. Při správné volbě prostředku dochází k požadovanému vodo- odpudivému efektu ^{Obr.20} aniž dojde k nadměrnému uzavření průměru póru a tím snížení jejich prodyšnosti pro vodní páry.

Obr. 19. Příklad řetězce polydimethylsiloxanu

(Kotlík, P. a kolektiv, *Stavební materiály historických objektu*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, fakulta chemicko-inženýrská Praha 1999.)



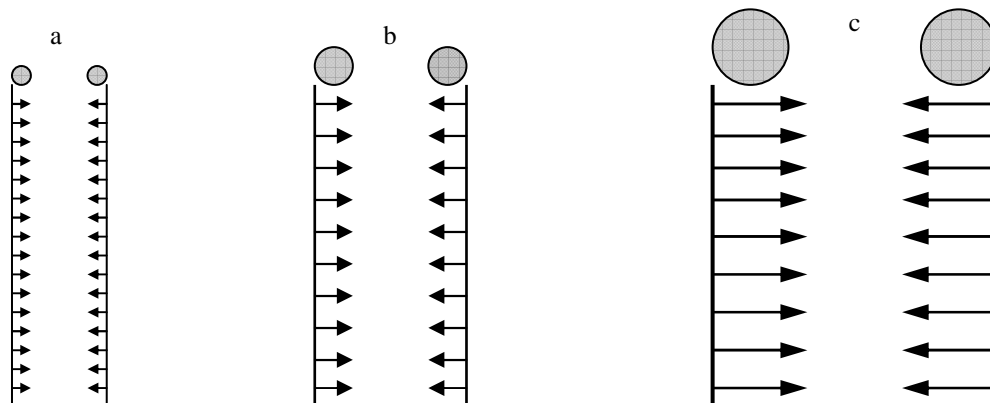
Tab. 6. Základní typy organokřemičitých prostředků

(Heidingsfeld, V. a kolektiv, *Nátěry fasád*. Grada, Praha 2002.)

Hydrofobizační prostředek	Typ podkladu
Monomerní silany (s nejmenší molekulou)	Pro hutný beton
Oligomerní siloxany (s několika násobně větší molekulou)	Porézní přírodní kámen
Silikony (polisiloxany) (s největšími molekulami)	Pro hrubozrnné podklady s širokými póry jako jsou arkóza západočeské žuly

Obr. 20. Při správné volbě prostředku mají molekuli přiměřenou velikost k průměru póru, a – silany pro jemné póry, b – siloxany pro střední póry, c – solikony pro velké póry

(Heidingsfeld, V. a kolektiv, *Nátěry fasád*. Grada, Praha 2002.)



2.4.2.1 Roztokové silikonové hydrofobizační prostředky

Aplikují se pro dosažení hydrofobního efektu ve formě roztoků v organických rozpouštědlech (nejčastěji lakový nebo technický benzín) s obsahem pryskyřice 3 – 8%. Takovéto přípravky jsou jednosložkové, často bezbarvé nebo nažloutlé transparentní. Po odpaření rozpouštědla vytváří hydrofobní efekt. Není možné napouštět vlhký kámen, ale je možné hydrofobizovat již dříve ošetřené povrchy.

2.4.2.2 Emulzní silikonové hydrofobizační prostředky

Jedná se o jednosložkové vodou ředitelné přípravky. Po odpaření vody vzniká hydrofobní film. Ten vzniká i při aplikaci na vlhký podklad. Pro vytvoření emulze z pryskyřičného roztoku je nutné použít speciální emulgátory. Díky nim dochází ke snížení hydrofobního efektu oproti roztokovým prostředkům. Díky omývání vodou se část emulgátorů odplaví a hydrofobní účinek částečně naroste. Přičemž chování pryskyřice je stejné jako u roztoku.

Do této skupiny lze zařadit i tzv. silikonové mikroemulze, které jsou obvykle dodávány jako koncentrát. Částice účinné látky jsou ve srovnání

s běžnými emulzemi velmi malé (10-80nm) a proto mají vysokou schopnost penetrace do porézních materiálů.

Nejmladším způsobem nanášení aktivních látek je aplikace hydrofobizačních krémů. Ty jsou na bázi dvou nemísitelných kapalin nejčastěji vody a aktivní látky (kapičky jedné jsou dispergovány v druhé). Aktivní látkou mohou být jak silany, siloxany tak silikony při obsahu 10-80%. Spolu vodou proniká i aktivní látka do podkladu kde se voda uvolňuje a aktivní látka vyváří na povrchu pórů tenkou vrstvu filmu.

2.4.3 Negativní vlivy hydrofobizace na objekty zasolené a zatížené vlhkostí

Hydrofobizace by měla kamenné objekty chránit před srážkovou vodou, která bývá kontaminována polutanty (obvykle se jedná o polutanty kyselého charakteru a vzniká tzv. kyselý déšť). Pokud je ale takto ošetřený objekt ztěžován vodou z jiného zdroje (např. vzlínající vlhkost, hygroskopická vlhkost) a navíc ještě obsahuje vodorozpustné sole, tak může být toto ošetření kontraproduktivní. Může docházet k hromadění vlhkosti nebo vodorozpustných solí pod hydrofobizovaným povrchem kamene.

Při zadržování vody vzniká větší riziko negativního působení mrazu. Tím vznikají další mechanická poškození především v podpovrchových vrstvách.

Podobně i kumulace a krystalizace solí pod povrchem může vést k značnému poškození ošetřeného objektu a místo prevence k urychlení jeho koroze.

Změny stékaní vody na hydrofobizovaném objektu může po určitém čase vést k vzniku specifických znečištění. Nečistoty spolu s vodou stékají po povrchu v úzkých pramíncích a vytvářejí charakteristické svislé, prakticky rovnoběžné "šmouhy". Při nanesení přípravku pouze na část objektu může dojít k výraznému barevnému rozdílu mezi ošetřenou a neošetřenou plochou, zejména po navlhčení.

2.5 Zvolené sedimentární horniny

2.5.1 Arkózový pískovec z lokality Nučice

Jedná se o sedimentární horninu, obvykle červenohnědé barvy a lze ji zařadit mezi jemnozrnné pískovce (převažují zrna velikosti kolem 1 mm). Patří mezi sedimenty z období prvohor. Horniny vznikla poměrně rychlou sedimentací sedimentací a následně diagenézí rozplavených částic korodovaných hornin žulového typu. Základní hmota je proto z mineralogického hlediska poměrně rozmanitá, obsahuje křemen, živce, slídy (muskovit, biotit), jílové minerály (sericit, chlorit), oxidy kovů (rutil, zirkon, hematit) i částice slídnatých rul (až do velikosti 4mm. Za sedimentace bylo přineseno značné množství sloučenin železa, které dodávají hornině červenou barvu. Přesná klasifikace horniny tedy je: arkozový pískovec s hematitem.

V minulosti z něho byla zhotovována sochařské díla např. : arkozové barokní vázy na zámku v Bečvárech. K využívání tohoto kamene vedli nejen dobré vlastnosti, ale i jeho zvláštní barevnost. Těžba tohoto pískovce má dlouholetou tradici, ale v současnosti je tento materiál zcela opomíjen. Ve středních Čechách se vyskytovala celá řada lomů na arkózový pískovec např.: Nučice Český brod, Jevany a Konojedy.

Typickým projevem koroze u objektu zhotovených z arkozy je odlučnost povrchových vrstev o síle cca 0,2-1cm. Tato vrstva je poměrně dosti pevná. Pod ní je kamen extrémně měkký až drolivý. S narůstající hloubkou však zase pevnost kamene narůstá. Poškození jsou dána spojením mnoha vlivů a procesů, přičemž jejich mechanismus a specifické poškození uvedeného typu arkozy není stále jednoznačně objasněna.

2.5.2 Maletinský pískovec

Jedná se o druhohorní (cenomanský) jemnozrnný křemitý pískovec těžným zejména v okolí obcí Maletín, Prklišov a Svojanov u Moravské Třebové.

Je jedním z našich nejkvalitnějších sochařských materiálů používaný nejméně pět set let zejména ve střední a severní Moravě. Jeho estetickou i materiálovou kvalitu prověřenou staletími můžeme pozorovat díky ohromnému množství dochovaných děl. Jeho charakteristické zbarvení se pohybuje od bílé přes šedou, žlutou, okrovou a rezavou. Charakteristickou součástí pískovce jsou konkrce Fe oxidů (primárně patrně pyritové). Zvané v kamenické praxi "broky". Jejich velikost se pohybuje od 1 do 5 cm.

Díky velmi dobré odolnosti vůči klimatickým podmínkám a pro svojí jemnozrnnost byl používán pro detailní sochařské práce.

Hornina vznikla usazováním velmi jemného a dobře pročištěného křemenného materiálu. Mohl tak vzniknout jemnozrnný, převážně křemitý pískovec. S velikostí křemenných zrn od 0,1-0,2 mm a křemitým a kaolinitickým tmelem. Železité konkrce a žíly jsou vytvářeny oxidací FeS_2 a pohybu oxidů Fe.

Rovněž tento pískovec podléhá fyzikální, chemické a biologické korozi. Typickými projevy těchto vlivů je práškovatění povrchu, šupinkovatění po sedimentačních vrstvách, tvorba síťových prasklin, které jak ve vertikální tak v horizontální rovině prorůstají materiál od povrchu ke středu tzv. kvádrovitá odlučnost. Samozřejmě, že kámen je náchylnější na tvorbu těchto prasklin rovnoběžně se sedimentačními vrstvami. Následně dochází k vytváření puklinových systémů.

Typickým projevem zvětrávání a barevného zbarvování okolí pyritových pecek je způsobeno jejich korozi. Pecky svou pevností převyšují pevnost pískovců. V důsledku koroze pískovce v okolí těchto částic může docházet k jejich uvolnění. Vznikají tak jamky prostoupené barevnými korozními zbytky.

3. Experimentální část

3.1 Použité materiály

3.1.1 použité horniny

Pro provedení experimentální části naší práce byly vybrány dva typy tuzemských pískovců:

Arkózový pískovec - Červený arkózový pískovec tzv. Nučická arkóza (podrobnější popis viz kapitola 2.5.1). Zdrojem horniny byl lom u obce Nučice.

Maletínský pískovec - jemnozrnný křemičitý pískovec s hojnou žilnatou strukturou Fe minerálů (podrobnější popis viz kapitola 2.5.2). Zdrojem horniny byl tzv. Kubíčkův lom u obce Maletín.

3.1.2 hydrofobizační prostředky

Fermez napouštěcí (Kittfor Praha)

Je směs vysychavých olejů rozpuštěných v organickém rozpouštědle (lakový benzin 30%) bez obsahu těžkých kovů. Před aplikací nebyla fermez nijak upravována, ředidlo S 6006.

(Viz technický list příloha 1)

Včelí vosk ve formě 10% roztoku v benzínu, před aplikací byl roztok zahřán.

siloxanová pryskyřice Funcosil SNL Silanimpregnierung (fa Remmers)

Je oligomerní roztok siloxanu, reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku polysiloxanu.

Technické parametry:

Obsah siloxanu: 7 % hm.

Medium: alifatický uhlovodík

Hustota: cca. 0,80 g/cm³

Vzhled: bezbarvá kapalina

Obsah polysiloxsanu: cca. 5,0 % hm., po aplikaci

(Víz technický list příloha 1)

siloxanová pryskyřice IMESTA IW 290 (IMESTA, spol. s.r.o.)

Je prostředek na bázi oligomerních siloxanů, po aplikaci reaguje s vlhkostí za vzniku polysiloxan.

Technické parametry:

Měrná hmotnost: 0,8 g/cm³

Vzhled: bezbarvá opalizující kapalina

(Víz technický list příloha 1)

silikonová emulze IMESTA IBS 29 (IMESTA, spol. s.r.o.).

Je vodou ředitelný oleofobizační prostředek na bázi silanů, siloxanů a silikonových pryskyřic.

Technické parametry:

Měrná hmotnost: 1,0 kg/cm³

Vzhled: bílá až nažloutlá emulze

(Víz technický list příloha 1)

3.1.3 použité chemikálie

roztok Na₂SO₄ a roztok KNO₃ (Penta Ing. Petr Švec),
silikagel (0 % RH Lach-Ner, s.r.o.),

3.1.4 použité přístroje

Lednička (Calex, Národní podnik, Zlaté Moravce, typ CHb-3-10-1/6604),
sušárna (Labor műsteripari mrvek esztergom), váha (AND s maximální váživostí
400g a citlivostí 0,01g), digitální fotoaparát (Nikon Coolpix 4600)

3.2 Příprava zkušebních tělísek

Ze dvou hornin byly vyřezány tři typy tělísek ^{Tab. 7.} Na nich byly prováděny jednotlivé zkoušky. Zkoumající vlastnosti a chování vybraných ošetřených a neošetřených pískovců.

Tab. 7. Zkušební tělíska, jejich typ, rozměry a prováděná zkouška

Tvar tělíska	Rozměr	Zkouška
Hranol =T	3x3x15 cm	vzlínání vodných roztoků solí
Destička =D	4x4x0,5 cm	propustnost pro vodní páry
Hranol = H	5x2x2 cm	kapilární vzlínání
Krychle = K	4x4x4 cm	Mrazové cykly, nasákavost za atmosférického tlaku ponořením ve vodě, porosita, ultrazvuková transmise,

Tab. 8. vysvětlení zkratk v následujících tabulkách a výsledcích

Např.: OK1/M: O – první písmeno značí ošetřen (přípravek) nebo neošetření, K1 – druhé písmeno značí typ vzorku (tvar a velikost viz tab. 1), případně číslice znamená pořadí kolikátý vzorek stejného typu a ošetření to je, M – za lomítkem je typ horniny (M – maletín, A – arkóza)

Kapilární vzlínání	
OH/M	Neošetřený vzorek 5x2x2 cm maletín
OH/A	Neošetřený vzorek 5x2x2 cm arkóza
Nasákavost	
OK2/A	Neošetřený vzorek 4x4x4 cm arkóza
OK3/A	Neošetřený vzorek 4x4x4 cm arkóza
OK1/M	Neošetřený vzorek 4x4x4 cm maletín
OK2/M	Neošetřený vzorek 4x4x4 cm maletín
OK3/M	Neošetřený vzorek 4x4x4 cm maletín

Paroprostupnost pro vodní páry	
OD	Neošetřený, vzorek 4x4x0,5 cm
FD	Ošetřený fermeží, vzorek 4x4x4 cm
VD	Ošetřený včelím voskem, vzorek 4x4x4 cm
ID	Ošetřený prostředkem IMESTA IW 290, vzorek 4x4x4 cm
ED	Ošetřený prostředkem IMESTA IBS 29, vzorek 4x4x4 cm
SD	Ošetřený prostředkem FUNCOSIL SNL, vzorek 4x4x4 cm

3.2.1 Aplikace jednotlivých prostředků

Hlavním záměrem při impregnaci vzorků byla snaha nasimulovat podobné efekty, k nimž dochází u ošetřených kamenných objektů v praxi.

Všechny vzorky byly před aplikací jednotlivých prostředků zváženy.

Vzorky byli ošetřeny přípravky záměrně jen na pěti plochách. Neošetřená plocha tělíska má umožňovat vztlínání vody případně roztoku solí. U hranolu nebyla ošetřena plocha základny 3x3 cm, resp. 2x2 cm; u destiček plocha 4x4 cm.

Prostředky byly nanášeny převážně opakovanými nátěry. U komerčních prostředků byly při aplikaci dodržovány pokyny výrobce. V případě nízké nasákavosti hornin se impregnační roztoky nanášely „tupováním“.

Počet nátěru a spotřeba byla ovlivněna hloubkou penetrace (max. 2–3mm, viz. příloha 1 při větší hloubce penetrace dochází k uzavření neošetřené plochy vzorků). Z objemu spotřebovaného prostředku a impregnované plochy byla vypočítána průměrná plošná spotřeba daného hydrofobizantu. Skutečné spotřeby jednotlivých přípravků jsou uvedeny v tabulce 9. Hodnota v závorce udává spotřebu doporučenou výrobcem.

Tab. 9. Uveden počet nátěrů, spotřeba a způsob aplikace

Prostředky	Typ horniny	Počet nanesení	Spotřeba	Aplikace
včelí vosk	arkóza	1x	1-1,3 kg/m ²	nátěr
	maletín		-	
fermež	arkóza	1x	0,1-0,3 kg/m ²	nátěr
	maletín		0,2-0,3 kg/m ²	
Silanimpregnieru ng	arkóza	1x	0,1-0,4 l/m ² (0,6-1,5 l/m ²)*	nátěr
	maletín		0,15-0,4 l/m ² (0,6-1,5 l/m ²)*	
IMESTA IW 290	arkóza	3x, vždy po zaschnutí	0,15-0,9 kg/m ² (0,2-0,8 kg/m ²)*	tupování
	maletín	předchozího nátěru	0,2-0,45 kg/m ² (0,2-0,8 kg/m ²)*	
IMESTA IBS 29	arkóza	3x, vždy po zaschnutí	0,15-0,6 kg/m ² (0,2-0,8 kg/m ²)*	tupování
	maletín	předchozího nátěru	0,45-0,9 kg/m ² (0,2-0,8 kg/m ²)*	

* Hodnoty uvedené v závorce ve sloupci spotřeba jsou převzaty z technického listu.

Po impregnaci byly vzorky ponechány po dobu 6 týdnů v laboratorních podmínkách (T ≈ 20°C, R.H. ≈ 50 – 60%)

3.3 Popis prováděných zkoušek

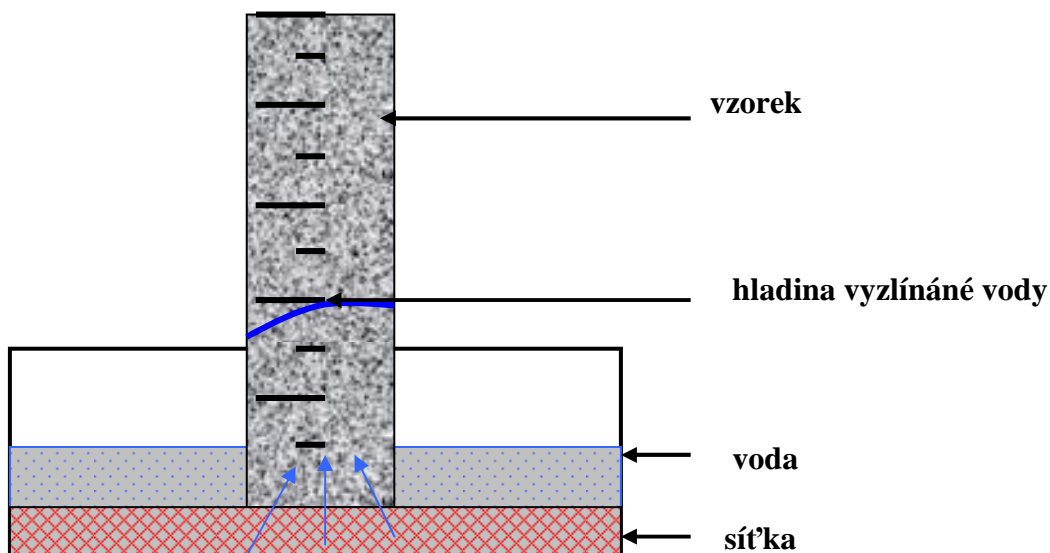
Typy a provádění zkoušek byly voleny tak, abychom se co nejvíce přiblížili reálným podmínkám jimž jsou historické kamenné objekty vystaveny. Zároveň jsme při jejich výběru a struktuře vycházeli z normovaných zkoušek. Zkoušky byly provedeny na ošetřených i neošetřených vzorcích.

3.3.1 Zkouška kapilární vzlínivosti – rychlosti vzlínání vody

Zkušební vzorky: 5x2x2 cm

Vzorky byly ponořeny 0,5cm ve vodě. Vztlínání vodou bylo provedeno na neošetřených vzorcích pískovců. U nich byl zaznamenáván čas a výška vztlínání vody až po dosažení horní strany zkušebních tělísek.

obr. 21. Schéma měření zkušebního tělíska.



3.3.2 Nasákavost vodou

Zkušební vzorky: 4x4x4 cm

Neošetřená zkušební tělíska byla zvážena. Poté celá ponořena do vody na 24 hod. Pak byla vytažena z vody lehce osušena od kapek vody, zvážena a opět vložena do vody. Za 48 hod byla stejným způsobem zvážena. Byl proveden výpočet nasákavosti podle vzorce.

$$m_n = \frac{m_h - m_s}{m_s} \cdot 100$$

3.3.3 Zkouška na vysychání

Zkušební vzorky: 4x4x4 cm

Neošetřená zkušební tělíska byla vysušena do konstantní hmotnosti a zvážena. Poté celá ponořena do vody na 24 hod. Pak byla vytažena z vody lehce osušena od kapek vody, zvážena a ponechána v laboratorních podmínkách ($T \approx 20^\circ\text{C}$; R.H. $\approx 50 - 60\%$) po dobu 180 dní. Vážení bylo prováděno ve 24 hodinových intervalech. Obsah vlhkosti byl vypočítán podle vztahu:

$$x = \frac{m_v - m_s}{m_s} \cdot 100\%$$

3.3.4 Obsah sušiny a vlastnosti filmu

Měření bylo prováděno gravimetricky. Po vysušení byly zároveň vizuálně hodnoceny vlastnosti vzniklých filmů.

3.3.5 Hloubka penetrace

Zkušební vzorky: 4x4x4 cm

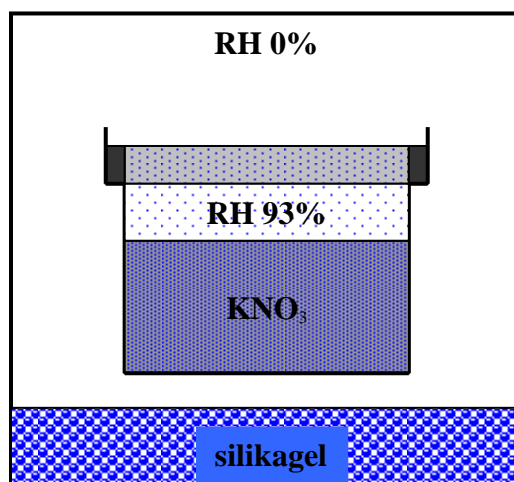
Měření bylo prováděno vizuálně. Po zavlhčení neošetřené strany se objevilo jasné rozhraní ošetřené a neošetřené kamene.

3.3.6 Propustnost pro vodní páru

Zkušební vzorky: 4x4x0,5 cm

Stanovení koeficientu nasákavosti dle CSN EN 1015-19. Uvnitř misky, v které je uložen vzorek je RH 93% udržována pomocí KNO_3 . Tato miska je vložena v exikátoru. Kde je RH 0% udržována pomocí silikagelu. Těleso je v misce umístěno neimpregnovanou stranou ve směru toku vodních par. Čímž je umožněno zkoumat jak použití hydrofobizace ovlivňuje pronikání vodních par ošetřeným kamenem. Při zkoušce byla měřena propustnost pro vodní páry. Došlo k srovnání a vyhodnocení možných odchylek mezi ošetřenými a neošetřenými vzorky.

Obr. 22. Schéma uložení zkušebního tělíska.

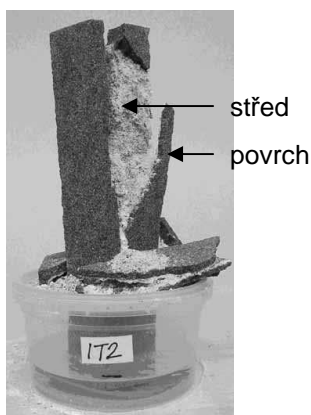


3.3.7 Rtuťová porozimetrie (MIP)

vzorky: úlomky horniny o hmotnosti cca 0,5g zkušební

Měření bylo provedeno na porosimetru POREMASTER 2000 (fa POREMASTER) na úlomcích hornin o hmotnosti cca 0,5g. Měření byla provedena před a po krystalizační zkoušce na vzorcích hornin na povrchu a pod povrchovou (zvětralou) vrstvou. Vzorky po krystalizačním testu byly opakovaně extrahovány ve vodě, aby se přítomné soli ze vzorků odstranily. U vzorků byla zjištěna distribuce velikosti pórů, celková porosita v různých částech daného vzorku před a po krystalizační zkoušce.

Obr. 23. Místa odběru vzorků pro rtuťovou porozimetrii.



Popis metody:

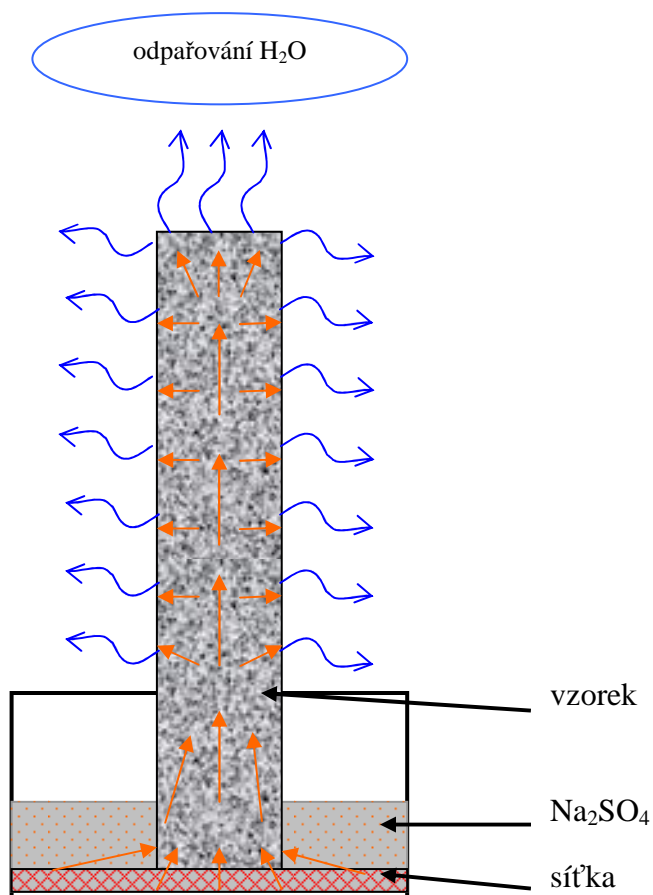
Metoda, která slouží ke zjištění porosity materiálů a zaznamenání změn porézní struktury (velikosti a distribuci pórů) materiálu, která se může projevit vlivem koroze vodorozpustnými solemi. Přístroj rtuťové porozimetrie pracuje v rozmezí tlaků 0,5 – 60 000 psi (cca 3,4 kPa – 420 MPa). Metoda rtuťové porozimetrie slouží pro měření distribuce velikosti pórů v rozmezí velikosti pórů $3,6 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$, menší póry nelze v materiálu identifikovat.

3.3.8 Krystalizační test

Zkušební vzorky: 3x3x15 cm

Test byl proveden s 10% roztokem $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (dekahydrát síranu sodného). Hranolek byl umístěn v uzavřeném kelímku (zamezuje odpařování roztoku) a ponořen neimpregnovanou stranou v roztoku Na_2SO_4 cca do výšky 1cm. Na hranolech byly vizuálně sledovány urychlené destrukční účinky krystalizace, popsán způsob koroze, schopnost konsolidovaných a nekonsolidovaných tělísek odolávat krystalizačním tlakům.

Obr. 24. Schéma uložení zkušebního tělíska. Šipky ukazují směr vztlínání roztoku Na_2SO_4 vzorkem a odpařování vody do prostoru.



3.3.9 Mrazový test

Zkušební vzorky: 4x4x4 cm

Vzorky byly nasyceny vzlínající vodou a následně vystaveny mrazovým cyklům:

17hod. mrazení (± 2 10°C) 3 hod. rozmrazování (± 2 20°C), 4 hod. vzlínání vody (ponoření do vody 0,5cm neošetřenou plochou, při teplotě ± 2 20°C). U krychlí byl popsán způsob koroze, schopnost odolávat tlakům vzniklým při fázové přeměně vody na led.

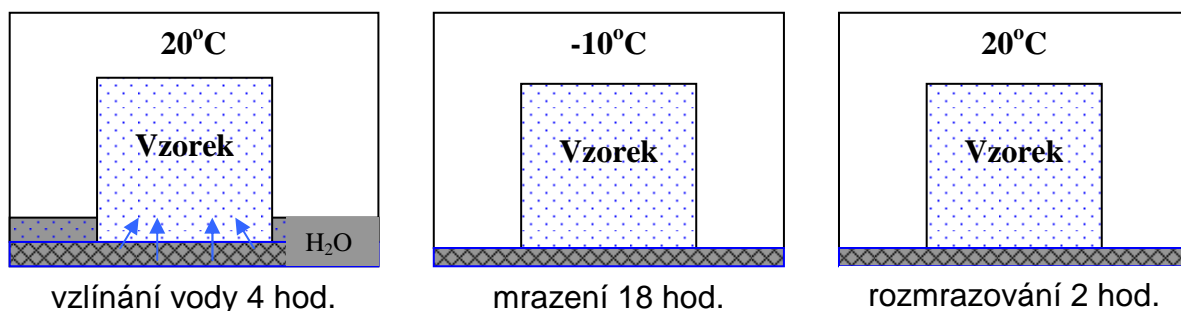
Korozní účinek na tělíska byl vyhodnocen vizuálně a z úbytku hmotnosti v průběhu testu. Změna hmotnosti byla vypočítána v procentech ze vztahu vztážno na hmotnost nasáklého vzorku:

$$m_m(\%) = \frac{m_n}{m_0} \cdot 100$$

$$m_{i,m} = \frac{m_n - m_{i,m}}{m_n} \cdot 100$$

Rovněž z vizuálního sledování byl zhotoven závěr.

Obr. 25. Schéma uložení zkušebního tělíska:



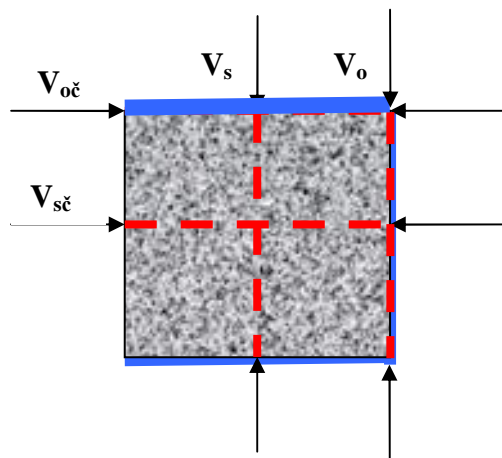
3.3.10 Ultrazvuková transmise

Zkušební vzorky: 5x4x4 cm

U vzorků byla provedena měření rychlosti signálu procházejícím skrz vzorek. Rychlost je závislá od míry stmelení daného materiálu. Při zpevnění kamene by mělo dojít k zvýšení rychlosti signálu.

Obr. 26. Schéma měření zkušebního tělíska.

- V_s - rychlost přenosu v místě kde jsou ošetřeny dvě plochy vzorku
- V_o - rychlost přenosu v místě prochází okrajovou ošetřenou vrstvou vzorku.
- $V_{sč}$ - rychlost přenosu v místě kde je ošetřena jedna plocha vzorku.
- $V_{oč}$ - rychlost přenosu v místě prochází okrajovou ošetřenou vrstvou vzorku
- - vyznačuje ošetřené plochy

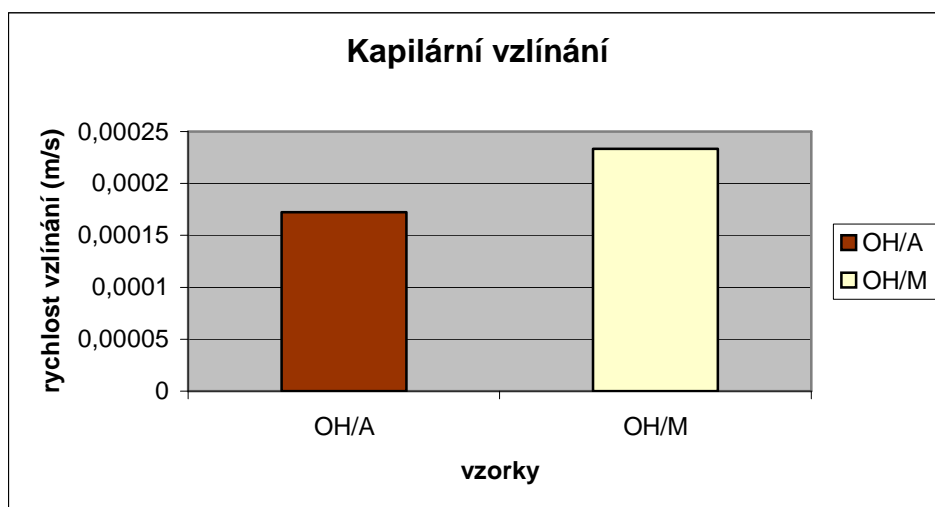


4. Výsledky a diskuse

4.1 Kapilární vztlínání

A. Měření výšky vztlínající vody

Obr. 27. Rychlost kapilárního vztlínání



OH/M neošetřený vzorek maletínského pískovce

OH/A neošetřený vzorek arkózového pískovce

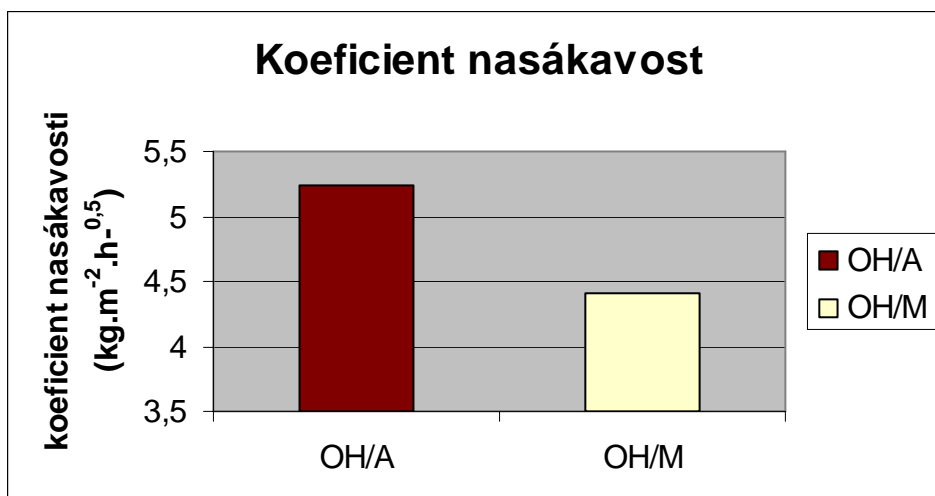
Tab. 10. Průměrná rychlost vztlínání

OH/A	17,2. 10 ⁻⁵ m/s
OH/M	23,3. 10 ⁻⁵ m/s

Maletínský pískovec má vyšší rychlost vztlínání než arkózový pískovec a lze předpokládat, že je kapilárně aktivnější. Příčinou jsou s velkou pravděpodobností rozdíly ve složení a porositě obou hornin.

Měření koeficientu nasákavosti

Obr. 28. Výsledky měření koeficientu nasákavosti



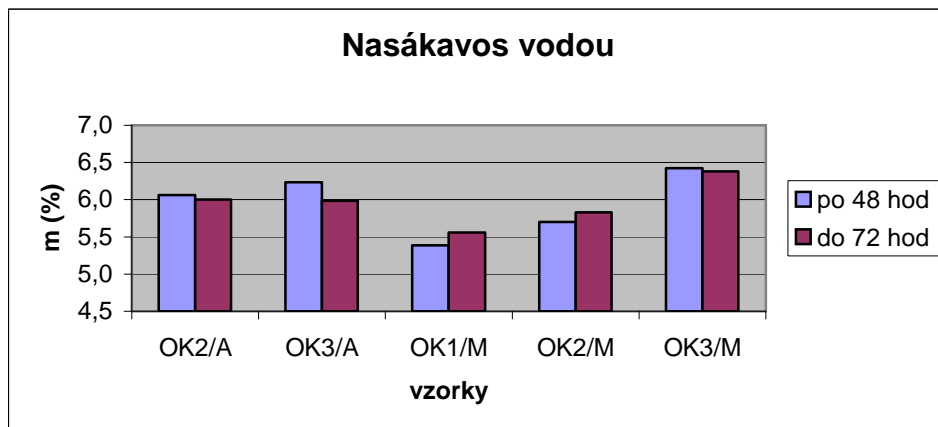
Tab. 11. Výsledky měření koeficientu nasákavosti

	W (kg.m ⁻² .h ^{-0,5})
OH/A	5,24
OH/M	4,41

Maletinský pískovec má vyšší rychlost vzlínání než arkózový pískovec. Na druhé straně má arkózový pískovec vyšší koeficient nasákavosti tj. přijímá za stejnou dobu vyšší množství vody. Oba druhy hornin lze označit jako nasákové porézní materiály. Příčinou rozdílů v kapilární nasákavosti jsou s velkou pravděpodobností rozdíly ve složení a porositě obou hornin. Na základě měření lze tvrdit, že voda proniká do maletínského pískovce "do větší hloubky, ale její celkové množství je menší než v případě arkózového pískovce.

4.2 Nasákavost vodou (ponor)

Obr. 29. Výsledky nasákavosti vodou



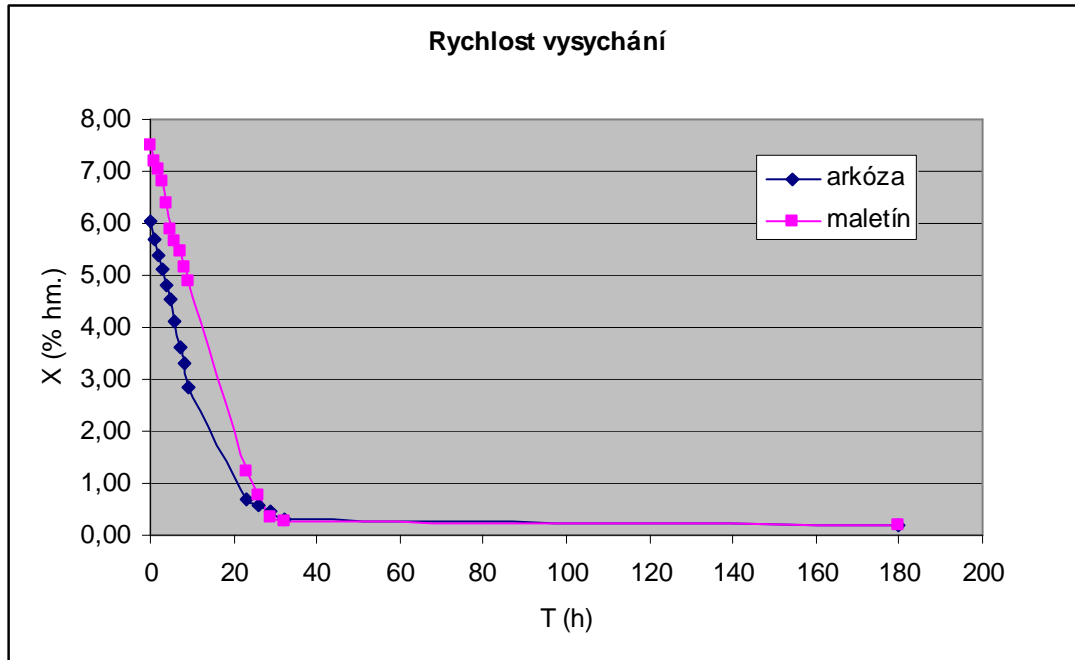
Tab.12. Nasákavost v procentech po 48 a72 hod.

	po 48 hod	do 72 hod
OK2/A	6,1	6,0
OK3/A	6,2	6,0
OK1/M	5,4	5,6
OK2/M	5,7	5,8
OK3/M	6,4	6,4

Ze zkoušky nasákavosti vodou vyplývá, že oba typy pískovce mají téměř stejnou celkovou nasákavost. Rozdíly jsou velmi malé a lze předpokládat, že celková porosita obou hornin je rovněž podobná. Rozdíly jsou výrazně menší než v případě měření kapilární nasákavosti. Tento rozdíl je možný i mezi jednotlivými vzorky horniny jak ukazuje graf. 1. Rozdíly hodnot nasákavosti jednotlivých vzorků jsou dány určitou „nehomogenitou“ zkoumaných hornin (rozdíly v míře stmelení, porositě, ...). I z hlediska celkové nasákavosti lze obě horniny zařadit mezi průměrně nasákové materiály.

4.3 Zkouška na vysychání

Obr. 30. Rychlost vysychání



Tab.13. Výsledky kinetiky vysychání

T (hod.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	23	26	29	32	180
X (%hm.)															
arkóza	6,06	5,70	5,38	5,11	4,82	4,55	4,11	3,63	3,31	2,84	0,68	0,56	0,44	0,32	0,18
X (% hm.)															
maletín	7,51	7,20	7,03	6,80	6,40	5,89	5,66	5,46	5,17	4,89	1,23	0,77	0,34	0,26	0,20

Rychlost vysychání obou hornin je poměrně podobná. U arkózy je ale možné pozorovat mírné zpomalení vysychání při nepatrně vyšším obsahu vlhkosti. Obecně lze tvrdit, že obě horniny ztrácejí vlhkost poměrně rychle a retence vody je nízká.





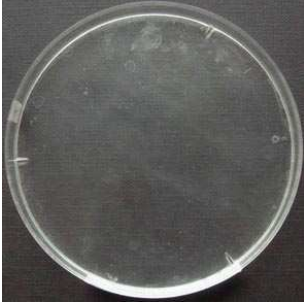
4.4 Obsah sušiny

Obsah sušiny v roztoku zjištěný měřeními je uveden v ^{Tab.3}, v závorce je obsah uváděný výrobcem. Zároveň byli vizuálně hodnoceny i vlastnosti vzniklého filmu.

Tab. 14. Je uveden obsah sušiny v % pro jednotlivé aplikované prostředky.

Typ	Vzhled	Nosič	Účinná látka	Sušina v %
včelí vosk	Kapalina zakalená bíle	benzín	parafín	10
fermež	Okrově-oranžová kapalina	-----	Iněný olej	-----
FUNCOSIL SNL	bezbarvá kapalina	Alifatický uhlovodík	siloxan	1,6 (7)
IMESTA IW 290	bezbarvá opalizující kapalina	Alifatický a aromatické uhlovodík	siloxan	6,1
IMESTA IBS 29	bílá až nažloutlá emulze	voda	Silan, siloxan, silikon	3

Tab. 15. Jsou uvedeny vlastnosti jednotlivých filmů.

Typ	Vzhled filmu	Foto	Zrání filmu
včelí vosk	průhledný, mírně zakalený, nesmršťuje se, měkký, lepkavý		6 týdnů
fermež	Průsvitný okrové barvy, stále měkký, zvrásněný povrch, v důsledku zvětšování objemu díky přijímání vzdušné vlhkosti		6 týdnů
IMESTA IW 290	průsvitný, mléčně zakalený, po vytvrnutí se nesmršťuje, tvrdý, houževnatý		6 týdnů
IMESTA IBS 29	Průsvitný, mléčně zakalený, nesmršťuje se, měkký, lepkavý		6 týdnů
FUNCOSIL SNL	průhledný, bezbarvý, po vytvrnutí se nesmršťuje, houževnatý, není tvrdý		6 týdnů

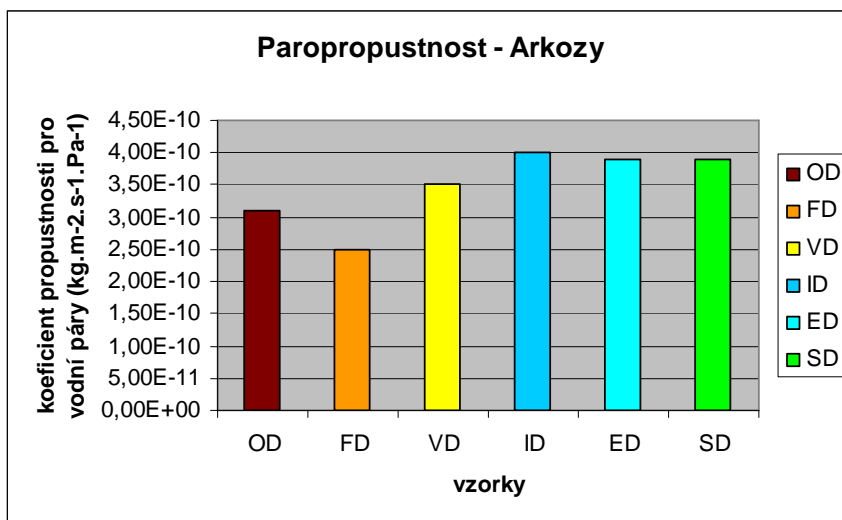
4.5 Hloubka penetrace

Tab. 16. Hloubky penetrace jednotlivých prostředků. Vyhodnocena podle pohledu na spodní neošetřenou stranu po zavlhčení (viz. obrazová příloha 5.)

Arkózový pískovec po impregnaci prostředkem	Hloubka (mm)	Maletínský pískovec po impregnaci prostředkem	Hloubka (mm)
fermež	4	fermeží	4
včelím voskem	2	včelím voskem	2 – 4
IMESTA IW 290	4 – 5	IMESTA IW 290	5 – 6
IMESTA IBS 29	5 – 6	IMESTA IBS 29	2 – 3
FUNCOSIL SNL	5	FUNCOSIL SNL	4

4.6 Paroprostupnost pro vodní páry

Obr. 31. Paropropustnosti arkózového pískovce při ošetření různými prostředky.



Tab.17. Paropropustnost arkózového pískovce při ošetření různými prostředky.

u – koeficient propustnosti pro vodní páry (kg.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹)

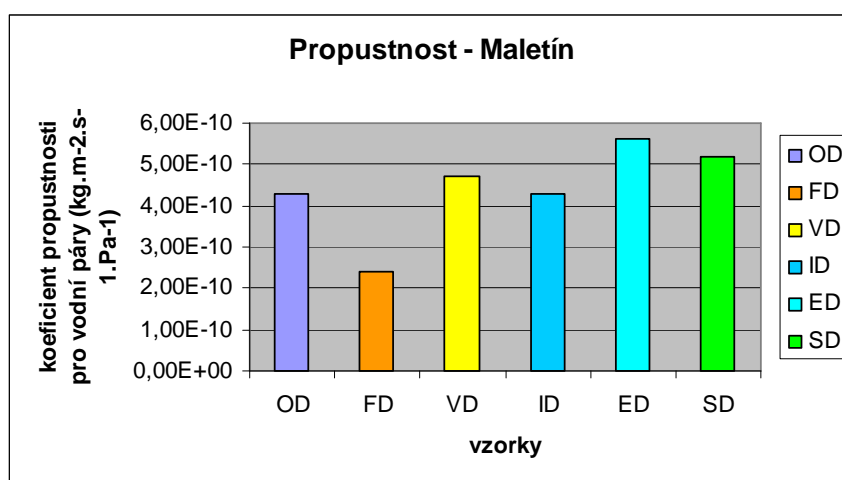
ARKOZA	u
OD	3,1E-10
FD	2,5E-10
VD	3,5E-10
ID	4,0E-10
ED	3,9E-10
SD	3,9E-10

Výsledek měření je v případě některých prostředků poměrně překvapivý. Paropropustnost ošetřených vzorků je vyšší než paropropustnost neošetřené horniny. Příčinou této „anomálie“ může být kolísání vlastností horniny (porosity), ale i určitá chyba měření. Měření nebylo možné provádět v klimaticky úplně stabilním prostředí (klimatizační skříň), ale pouze v běžných podmínkách laboratoře. Měření bylo proto doprovázeno určitým kolísáním teploty, což mohlo způsobovat i mírné rozdíly ve výsledcích měření. Navzdory tomuto zjištění je možné tvrdit, že všechny prostředky kromě lněné fermeže neovlivnili

významnějším způsobem paropropustnost arkóзовého pískovce. Tím je zplněn jeden ze základních požadavků kladených na dnes používané hydrofobizační prostředky. Zároveň potvrzuje údaje udávané výrobcem.

Vzorek ošetřený fermeží poměrně zřetelně snižuje paropropustnost kamene. Je možné předpokládat, že v tomto případě dochází k redukci celkové porosity – částečnému uzavření pórů. Z tohoto hlediska lněná fermež nesplňuje požadavek na paropropustnost vodných par.

Obr. 32. Paropropustnost maletínského pískovce při ošetření různými prostředky



Tab.18. Paropropustnost maletínského pískovce při ošetření různými prostředky

u – koeficient propustnosti pro vodní páry (kg.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹)

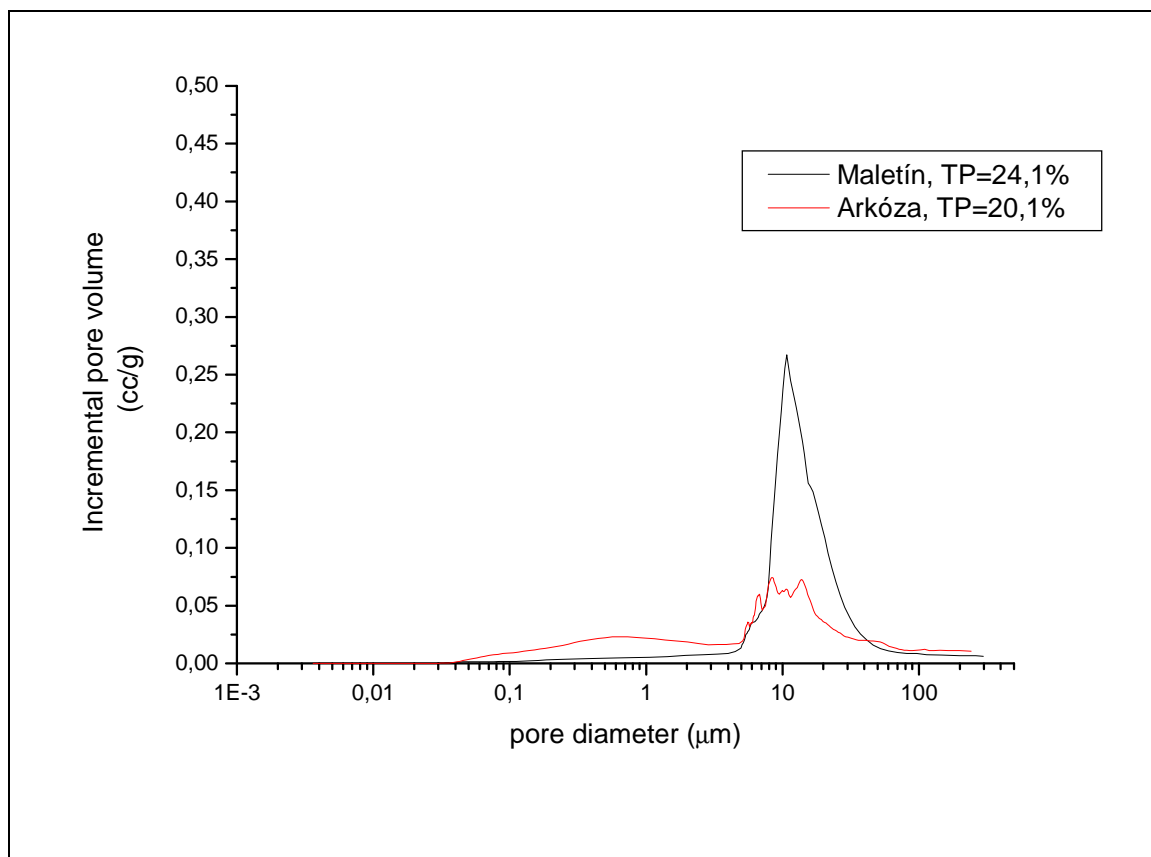
MALETÍN	u
OD	4,3E-10
FD	2,4E-10
VD	4,7E-10
ID	4,3E-10
ED	5,6E-10
SD	5,2E-10

Výsledky měření jsou velmi podobné jako v případě arkóзовého pískovce. Celkově je paropropustnost maletínského pískovce vyšší než paropropustnost arkóзовého pískovce. Tento rozdíl je zřejmě důsledkem jiné distribuce pórů.

Ošetření Iněnou fermeží opět způsobuje signifikantní snížení paropropustnosti.

4.7 Porosimetrie – distribuce velikosti pórů

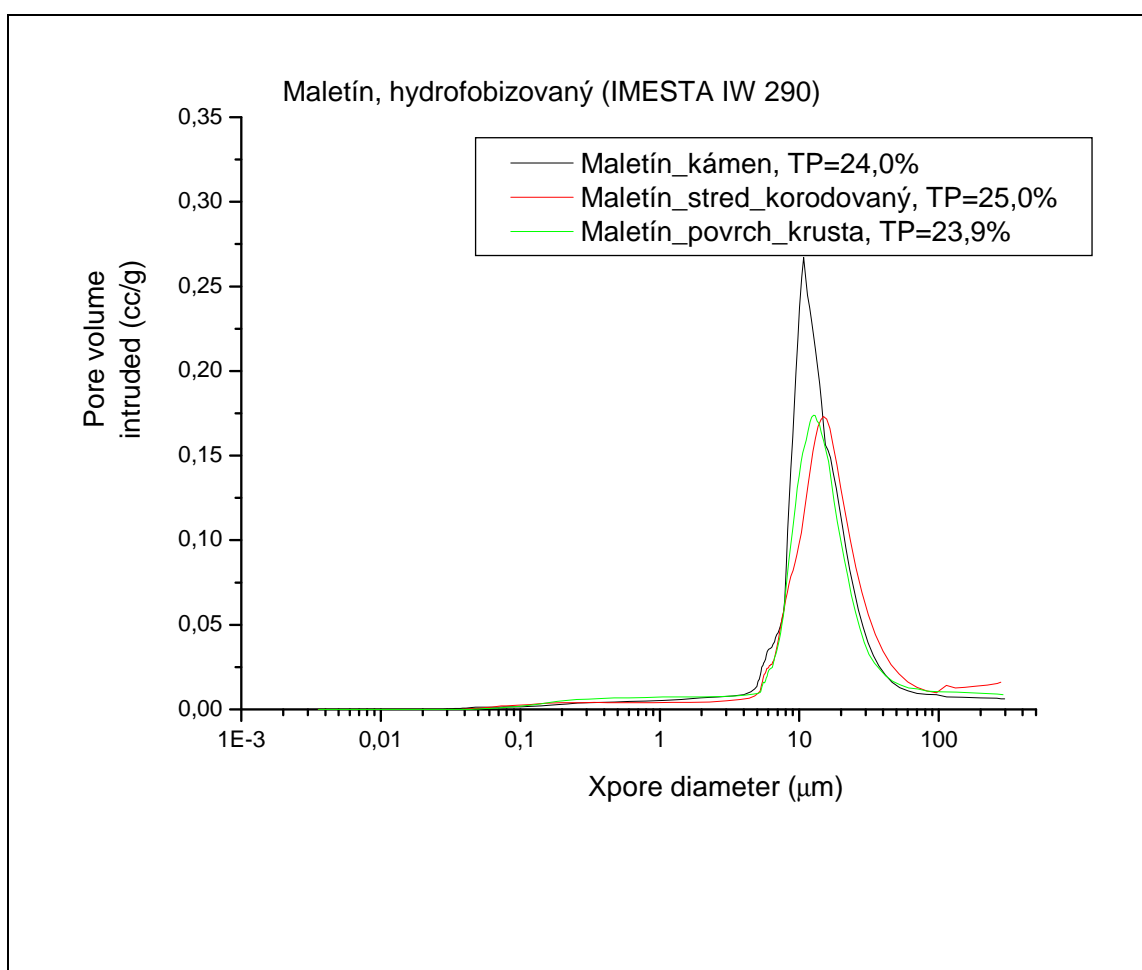
Obr. 33. Distribuce velikosti pórů použitých maletínského a arkóзовého pískovce.



Z obrázku 33 je zřejmé, že maletínský i arkóзовý pískovec se vyznačují prakticky monodisperzní distribucí velikosti částic, s majoritním zastoupením hrubších pórů o velikosti 5 – 50 μm, které jsou hojněji zastoupeny u

maletínského pískovce. U arkózy jsou kromě těchto pórů též minoritně zastoupeny póry o menší velikosti 5 – 0,05 μm . Celková porosita hornin měřená rtuťovou porosimetrií je vysoká, cca 20 – 25 %, přičemž vyšší hodnoty byly překvapivě naměřeny u maletínského pískovce, který v průběhu krystalizačních testů vykazoval vyšší odolnost vůči krystalizaci solí.

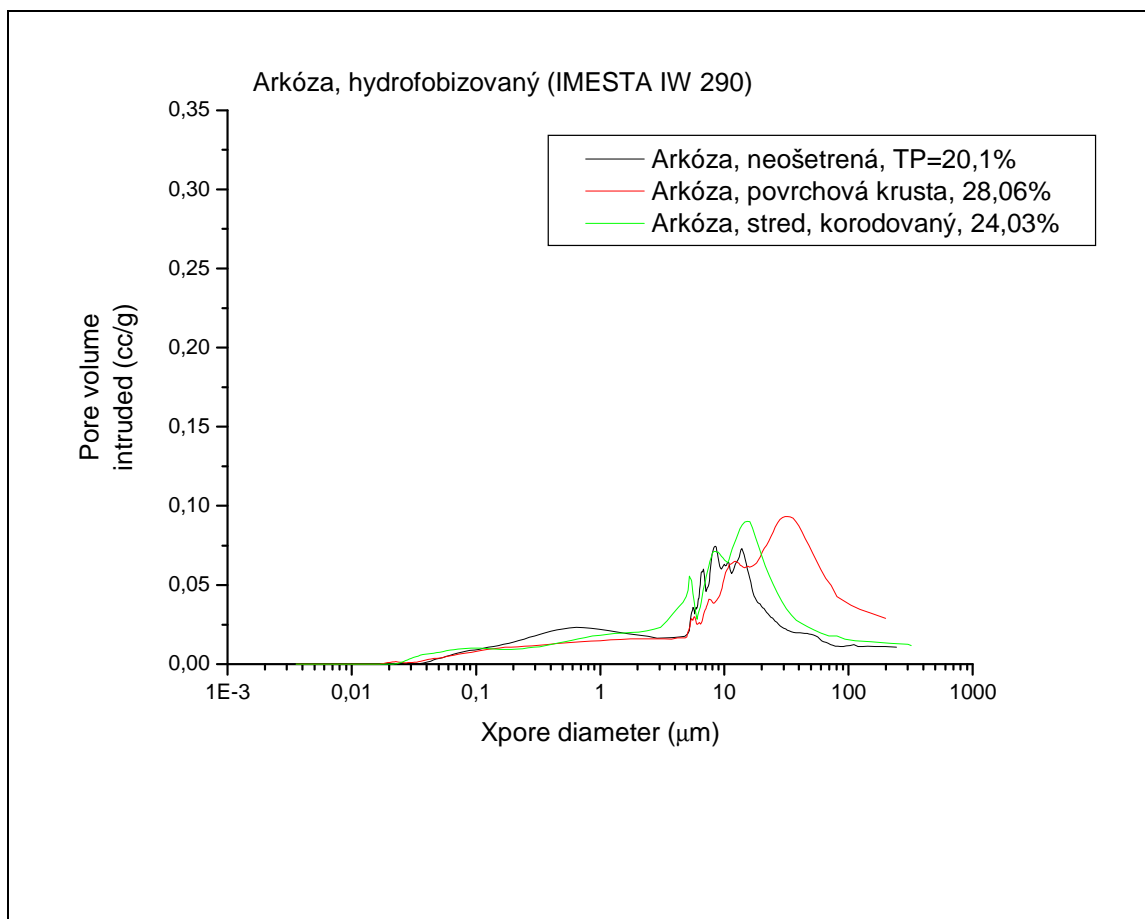
Obr. 34. Distribuce velikosti pórů vzorků maletínského pískovce po hydrofobizaci přípravkem IMESTA IW 290.



Po hydrofobizaci maletínského pískovce a krystalizačním testu jsou patrné výsledky, které byly pozorované vizuálně – prakticky u všech vzorků hornin nedošlo k výrazné změně distribuce velikosti částic, přičemž nebyl patrný rozdíl mezi vnější – hydrofobizovanou částí - a vnitřní – nehydrofobizovanou - částí vzorků. Jak je patrné z obrázku 34, poškození vlivem krystalizačních cyklů

síranu sodného se projevila pouze minimálně - přesunutím distribuce do oblastí větších pórů (patrné u vnitřních částí vzorků). Vysoká odolnost maletínského pískovce je pravděpodobně dána relativně hrubě porézní strukturou horniny s úzkou distribucí velikosti pórů o průměru 5 – 50 μm . Tyto póry zřejmě umožňují dostatečný prostor pro krystalizaci solí a dávají hornině vysokou odolnost vůči krystalizačním tlakům.

Obr. 35. Distribuce velikosti pórů vzorků arkóзовého pískovce po hydrofobizaci přípravkem IMESTA IW 290.



Poškození v průběhu krystalizačních cyklů se výrazněji projevilo u vzorků arkózy ošetřených různými hydrofobizačními prostředky. Původní, neošetřená, hornina je charakterizována dvěma oblastmi pórů – hrubšími póry o velikosti 5 – 50 μm , dále pak menšími póry o velikosti 5 – 0,05 μm , které jsou v hornině zastoupeny minoritně. V průběhu krystalizačního testu je zřejmé, že právě tyto

menší póry jsou více destruovány, což se projevuje zánikem této porozity v průběhu krystalizačního testu a vygenerováním sekundární porozity o velikosti 5 μm (viz. zelená křivka). Také póry o větší velikosti jsou vlivem krystalizačních tlaků a následného vzniku mikrotrhlin rozšiřovány, což se projevuje přesunutím distribuce do oblasti hrubších pórů o velikosti cca 20 – 100 μm (viz zelená a červená křivka).

Výrazné rozdíly ve změně distribuce velikosti pórů byly pozorovány na povrchu zpevněném konsolidantem Imesta IW 290 a pod zpevněnou vrstvou. U zpevněného povrchu (červená křivka) nejsou patrné póry s velikostí 5 – 0,05 μm . Protože se jedná o ošetřený povrch je pravděpodobné, že došlo spíše k uzavření pórů hydrofobizantem, čemuž také nasvědčuje nepřítomnost „nové“ porosity kolem 5 μm . Destruovány jsou pouze hrubší póry o průměru 5 – 50 μm , které se rozšiřují pravděpodobně vlivem krystalizačních tlaků. Vznik této hruboporézní struktury má vliv na výrazné zvýšení celkové porosity, která je vyšší než u vnitřní části horniny, která vykazovala nižší pevnost a soudržnost. Pod povrchovou hydrofobizovanou částí vykazují všechny vzorky nižší pevnost a soudržnost. Je zřejmé, že rozšíření distribuce zastoupení pórů do oblasti 3 – 100 μm je zde vyvoláno působením krystalizačních tlaků a vzniku mikrotrhlin, které podstatně přispívají ke zvětšení porosity. Tyto pravděpodobně způsobují nejvíce poškození v malých pórech, ale působí destruktivně také v hrubších pórech.



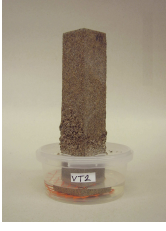

4.8 Vzlinání roztoku vodorozpustných solí a jejich krystalizace v laboratorních podmínkách

V následujících tabulkách jsou shrnuty výsledky vizuálního pozorování a hodnocení průběhu vzlinání a krystalizace po dobu 70 dní v laboratorních podmínkách ($T \approx 20^\circ\text{C}$; R.H. $\approx 50 - 60\%$).







Tab. 19. Popis průběhu vzlínání vodorozpustných solí a jejich krystalizace v laboratorních podmínkách.

Arkózový pískovec neošetřený		
10.11. 2005 (den 1)	Krystalizace na povrchu do 2/3 výšky, bílé drobné krystaly pokračuje jejich nárůst.	
12.11. 2005 (den 3)	Odpadávání zrn a kousku kamene z povrchu, pokračuje nárůst krystalů.	
17.11. 2005 (den 8)	Koroze pokročila do 2/3 výšky pokračuje nárůst bílých krystalů.	
28.11. 2005(den 19)	Koroze pokročila do 3/4 výšky odtrhávání šupin povrchu v nejvyšší poloze poškození. Z povrchu výkvětu se sypou drobné, bílé, suché krystaly solí se zrny a kousky kamene.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění vyplynulo, že úbytek kamene se zvětšuje směrem k místu nejvyššího vzlínání a krystalizaci. Nad tímto místem je nepoškozený kámen.	
Maletínský pískovec neošetřený		
10.11. 2005 (den 1)	Zavlhčený celý vzorek, povlak solí pokrýl 2/3 výšky vzorku. Jeho nárůst pokračuje.	

12.11. 2005 (den 2)	Celý povrch vzorku je pokryt povlakem solí s hroznovitými nárůsty pokračuje jejich nárůst.	
28.11. 2005 (den 19)	Celý povrch je pokryt drobnými, bílými krystaly tvořícími hroznovité shluky, jejich tloušťka je místy až 1,5cm. Pokračuje jejich nárůst a začíná jejich drolení.	
1.12. 2005 (den 22)	Pokračuje nárůst vrstvy krystalu a odpadávání práškově jemných suchých krystalků.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je vzorek bez viditelného poškození.	
Arkózový pískovec ošetřený fermeží		
10.11. 2005 (den 1)	Zavlhčený do 1/3 výšky.	
17.11. 2005 (den 8)	Vytvořený povlak solí bílo, žlutý místy do výšky 1 cm nad víčkem. Na něm začíná nárůst jemných krystalků.	
3.1. 2006 (den 54)	Pokračuje nárůst drobných bílých krystalů místy až do 1/3 výšky a 1,5cm tloušťky. Některé krystaly jsou okrově zbarveny. Vznikla vertikální prasklina po celé výšce vzorku.	

19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je jediná viditelná známka poškození vertikální prasklina, která se mírně nafoukla. Což je známka silné subfluorescence.	
Maletinský pískovec ošetřený fermeží		
10.11. 2005 (den 1)	Vzorek je celý zavlhčený. Jeho vzhled se během zkoušky nezměnil.	
19.1. 2006 (den 70)	Vzorek je bez viditelného poškození.	
Arkózový pískovec ošetřený včelím voskem		
10.11. 2005 (den 1)	Dochází k vytlačování zrn kamene do 2/3 výšky.	
11.11. 2005 (den 2)	Vytlačená zrna odpadávají a tento proces pokračuje a narůstá.	
12.11. 2005 (den 3)	Vředy vytlačených zrn do výšky 3mm nad povrchem. Pod ní vyrůstají drobné bílé krystaly.	
15.11. 2005 (den 5)	Odpadávání povrchové vrstvy do 2/3 výšky. v této výšce z povrchové vrstvy tvorba šupin. Pokračuje drolení zrna a pod ní nárůst drobných bílých krystalů, ty začínají pokrývat celý korodovaný povrch vzorku.	


1.12. 2005 (den 22)	Nad vrstvou šupin dochází k odtrhnutí povrchové vrstvy do 2/3 výšky. Dochází k odpadávání v celistvých vrstev. Pokračuje nárůst drobných bílých krystalů, vytvářející bílý sypký prášek.	
3.1. 2006 (den 54)	Koroze pokračuje ve stejném trendu. Zasáhla již 3/4 výšky.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je na vzorku jasně patrné, že úbytek kamene se zvětšuje směrem k místu nejvyššího vzlínání a krystalizace. Nad touto zónou je nepoškozený kámen.	
Maletínský pískovec ošetřený včelím voskem		
24.11. 2005 (den 15)	První viditelná změna bylo odtržení ošetřené povrchové vrstvy (tloušťka 1mm velikost 1cm. ²) a nárůst krystalu ze zadu na víčku. Pokračuje nárůst krystalu na obou zmíněných místech.	
6.12. 2005 (den 21)	Dochází k odpadávání odtržené vrstvy. Pod ní pokračuje nárůst drobných bílých krystalů. Kolem víčka došlo k nárůstu krystalu místy až do výšky 1cm.	
3.1. 2006 (den 54)	Pokračuje nárůst bílých krystalů (hroznovité útvary) v místech odtrženého povrchu a rovněž kolem víčka místy do tloušťky 2,5cm.	

19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je viditelné poškození jen ve vrchní části vzorku. Došlo ke ztrátě povrchové vrstvy asi v 1/4 z celkové výšky.	
Arkózový- pískovec ošetřený prostředkem Imestou IW 290		
26.11. 2005 (den 17)	První viditelná změna je vertikální prasklina v šířce 1mm ve 3/4 výšky vzorku. Dále pokračuje nárůst prasklin jejich zvětšování.	
5.12. 2005 (den 26)	Dochází ke stálému zvětšování trhlin a nafukování okolního kamene a jeho odtrhávání v důsledku nárůstu krystalu v prasklinách.	
14.12. 2005 (den 35)	Nastává odpadávání ošetřené povrchové vrstvy v síle 1-3mm. Pod ní pokračuje nárůst bílých krystalů.	
28.12. 2005 (den 49)	Je oddělená nebo odtržená většina povrchu. Uvnitř zůstává kamenná homole pokrytá drobnými bílými krystaly.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění, ztráta veškeré ošetřené povrchové vrstvy. Zůstalo silně zkorodované jádro vzorku.	

Maletínský pískovec ošetřený prostředkem Imestou IW 290		
4.12. 2005 (den 25)	Prvním viditelným poškozením byla horizontální prasklina dlouhá 1cm a po dni cca 1cm ² odtržená ošetřená povrchová vrstva.	
7.12. 2005 (den 28)	Pod odtrženou vrstvou nárůst drobných krystalů, zvětšení odtrhnutí povrchové vrstvy, která se rozšířila kolem celého obvodu v šířce 2cm a ve 4/4 výšky vzorku. Pokračuje nárůst krystalu. Místy je jediným pojivem odtržené povrchové vrstvy vrstva krystalů.	
8.12. 2005 (den 29)	Úplné oddělení asi 1cm vysoké části vzorku nad místem krystalizace a odpadávání povrchové vrstvy. Při neustálém narůstání jemných bílých krystalů.	
11.12. 2005 (den 32)	Nárůst krystalu pokračuje a začíná i ve spodní části vzorku u víčka.	
3.1. 2006 (den 54)	Nárůst krystalu (hroznovité útvary) pokračuje jejich úroveň nad povrchem je až 1cm. Vrstva krystalů je v hlubších částech vlhká.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je vzorek rozdělen na tři části. Spodní je největší a nepoškozená, až k místu oddělení od druhé části. Ta je bez povrchové vrstvy a silně zkorodovaná. Třetí část je rovněž bez poškození jako první.	

Arkózový pískovec ošetřený prostředkem Imestou IBS 29		
16.11. 2005 (den 7)	Nejprve se na jedné straně vyskytl bílý zpuchýřkovatělý povlak solí obsahující kamenná zrna do 1/3 výšky. Dále docházelo k jeho nárůstu a vzniku na druhé protilehlé straně.	
20.11. 2005 (den 11)	Povlak s puchýřky do 1/2 výšky. Nad ním se objevují dvě vertikální praskliny, které jsou postupně vyplněny výkvěty. Dochází k nárůstu býlých puchýřů solí proměňujících se v hroznovité útvary.	
26.11. 2005 (den 17)	Povrch vzorku pukl středem z obou stran. Téměř v celé výšce odpadávají kusy povrchů. Pokračuje růst krystalu a ty se šíří do míst vzniklých prasklin.	
28.12. 2005 (den 50)	Došlo k odpadnutí nebo odtržení většiny povrchu vzorku (tloušťka 1-3mm). Pokračuje mohutný nárůst bílých, drobných, suchých krystalů, které se drolí.	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění je vzorek rozdělen na dvě části. První spodní větší je bez ošetřené povrchové vrstvy a silně zkorodovaná. Druhá menší je do místa oddělení téměř kompaktní až na pár prasklin.	
Maletínský pískovec ošetřený prostředkem Imestou IBS 29		
19.1. 2006 (den 70)	Během celého průběhu zkoušky nedošlo k viditelnému poškození kamene.	

Arkózový pískovec ošetřený prostředkem Funcosil SNL silanimpragnierung		
26.11. 2005 (den 17)	Prvním poškozením byla v horní části vzorku vertikální prasklina. Ta se zvětšovala a narůstaly nové.	
6.12. 2005 (den 27)	Síť prasklin se rozšířila z horní části po celém povrchu vzorku. V těchto místech probíhá vykvétání krystalu. Dále dochází k nadouvání povrchu v okolí prasklin, což je způsobeno nárůstem krystalu uvnitř vzorku.	
20.12. 2005 (den 41)	Probíhá odtrhávání povrchových vrstev a mohutný nárůst bílých, vlhkých krystalů (na povrchu hroznovité útvary) pokračuje.	
3.1. 2006 (den 54)	Nastalo odtržení téměř většiny povrchu. Ten je spojen s jádrem vrstvou bílých, vlhkých krystalů (napovrch hroznovité útvary).	
19.1. 2006 (den 70)	Po očištění ztráta veškerého ošetřeného povrchu. Jádro je silně zkorodované.	
Maletínský pískovec ošetřený prostředkem Funcosil SNL silanimpragnierung		
3.1. 2006 (den 54)	Horizontální praskliny v 1/4 výšky. Dochází k jejich šíření po celém obvodu vzorku.	
7.1. 2006 (den 58)	Dochází k výkvětům z prasklin.	

19.1. 2006 (den 70)	Po čištění je vzorek rozdělen na dvě části. Obě jsou téměř bez poškození. Jen v místě oddělení korodovaný povrch jsou drobné.	
---------------------	---	---

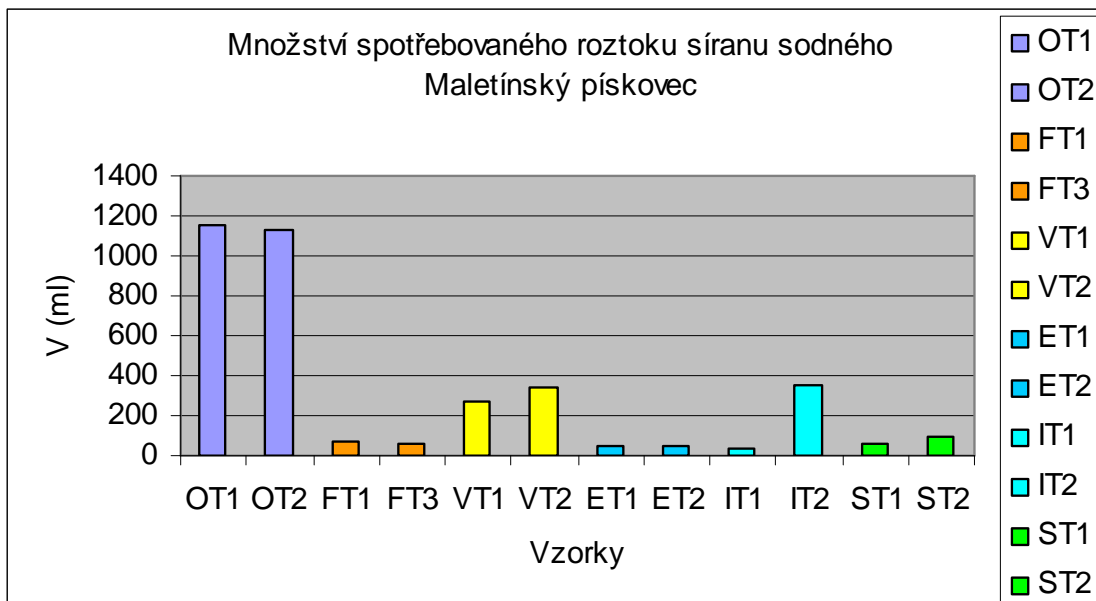
Měření spotřeby roztoku síran sodného v průběhu krystalizačního testu

V průběhu testu bylo nutné v pravidelných intervalech doplňovat roztok síranu sodného v testovacích nádobách, tak aby zkušební trámečky byly ponořeny cca. 1cm v roztoku. Spotřeba přímo souvisí s množstvím roztoku, který penetroval v průběhu testu do trámečku. Lze předpokládat, že závisí od kapilární nasákavosti a paropropustnosti daného vzorku.

Obr. 36. Celkové množství spotřebovaného roztoku síranu sodného pro jednotlivé zkušební trámečky zhotovené z arkózového pískovce



Obr. 37. Celkové množství spotřebovaného roztoku síranu sodného pro jednotlivé zkušební trámečky zhotovené z maletínského pískovce



Vyhodnocení krystalizačního testu

Tab. 20. Vyhodnocení krystalizačního testu

	Arkózový pískovec	Maletínský pískovec
Neošetřené vzorky	<p>Na povrchu vzorků se nejdříve projevilo prosycení vlhkostí do dvou třetin výšky zkušebního trámečku. Asi po 24 hodinách začalo docházet k prvním poškozením - uvolňování zrníček pískovce. Poškození postupovalo od spodní části trámečku až po hranici jeho zavlhčení. Následovalo vytvoření puchýřků s krystaly síranu sodného. Při jejich neustálém nárůstu docházelo ke stále hlubší korozi kamene a jeho dalšímu pískovatění a drolení. S tím jak koroze postupovala výše docházelo k šupinovitému oddělování povrchové vrstvy. Největší korozní účinek byl pozorován v místě hranice vzlínání v tzv. zóně odparu. Hranice zavlhnutí se v době zkoušky posunula až do $\frac{3}{4}$ výšky trámečku.</p>	<p>V první fázi došlo k zavlhnutí celého zkušebního trámečku. Vlhkost vyvzlínala až po čelní stranu trámečku. Prakticky od začátku zkoušky se začal od spodní strany trámečku vytvářet na povrchu vzorku poměrně kompaktní povlak krystalů síranu sodného. Tato vrstva – krusta tvořená krystaly soli postupně pokryla celý vzorek.</p> <p>Po dobu zkoušky a ani po jejím ukončení nebyly pod touto vrstvou krystalů síranu sodného zjištěny žádné viditelné známky poškození nebo koroze povrchu horniny.</p>

Ošetřené fermeží	<p>V první fázi došlo zase k postupnému ztmavnutí vzorku v důsledku jeho prosycení vlhkostí. Ve srovnání s neošetřeným vzorkem se v tomto případě nevytvořila tzv. zóna odparu a vlhkost vyvzlínala až po horní stranu trámečku. Lze předpokládat, že je to důsledek zhoršené paropropustnosti povrchu horniny a snížení množství vody, které se z povrchu trámečku odpaří. Ve spodní části trámečku začalo po několika dnech docházet k narůstání krystalů síranu sodného ve formě drobných jehliček („pápeří“). Tento povlak postupně vytvořil až 1,5cm vrstvu. Ta pokryla jen cca 1/3 spodní plochy vzorku. V 55 den byl pozorován vznik vertikální praskliny v horní části vzorku. Okraje praskliny se po dobu zkoušky (celkově 70 dní) mírně zvětšili. Další poškození nebyli pozorovány. Koroze se projevila jen u jednoho ze dvou vzorků.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřeného vzorku. Lze předpokládat, že je to důsledek nižší paropropustnosti vzorků ošetřených fermeží.</p>	<p>Po celou dobu zkoušky (70 dní) nebyly na vzorcích ošetřených fermeží pozorovány změny vyvolané působením vlhkosti nebo síranu sodného. Na povrchu vzorku nebyl pozorován ani vznik výkvětů ani vznik prasklin nebo jiných poškození. Lze předpokládat, že i v tomto případě došlo v důsledku snížení paropropustnosti ke snížení množství odpařené vody a tím i ke snížení migrace roztoku síranu sodného na povrch zkušebních trámečků.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla výrazně nižší než u neošetřeného vzorku. Lze předpokládat, že je to důsledek nižší paropropustnosti vzorků ošetřených fermeží.</p>
------------------	---	--

Ošetřené včelím voskem	<p>Průběh zkoušky byl srovnatelný s průběhem zkoušky neošetřených trámečků. Nejdříve došlo k zavlhnutí cca do 2/3 výšky trámečků a postupně začali ve spodní části trámečků vznikat poškození v důsledku krystalizace síranu sodného. Postupně se poškození rozšířila až do horní stranu trámečků. Rychlost i rozsah destrukcí byl vyšší než u neošetřených trámečků a část povrchové vrstvy se odlupovala ve velkých šupinách. Její soudržnost je dána zřejmě zpevňujícím účinkem impregnace.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla vyšší než u neošetřeného vzorku. Do jisté míry toto zjištění potvrzuje výsledky měření paropropustnosti, kde nebyly mezi neošetřenými vzorky a vzorky ošetřenými včelím voskem zjištěny žádné zásadní rozdíly.</p>	<p>Zkušební trámečky byly po dobu cca. dvou týdnů bez viditelného poškození. V další fázi se začaly na spodní straně trámečků objevovat drobné ostrůvky krystalů síranu sodného. V této době začaly na horní straně trámečků (cca. 0,5 až 1 cm od čela trámečku) vznikat poškození ve formě odtrhávajících se šupinek kamene. Po odtržení povrchové vrstvy (pravděpodobně impregnované voskem) začalo v těchto místech docházet k masivní tvorbě krystalů síranu sodného a dalšímu poškozování povrchu. I na dalších částech trámečků pokračoval nárůst krystalů síranu sodného, ale bez viditelných poškození. Koroze se projevila jen u jednoho ze dvou vzorků.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřeného vzorku. V tomto případě výsledek měření spotřeby nekoresponduje s výsledky měření paropropustnosti.</p>
------------------------	---	--

Ošetření prostředkem Imesta IW 290	<p>V první fázi nebyly zřetelné ani poškození ani zavlhčení povrchu vzorků, čili zkušební trámečky byly zdánlivě suché. Přibližně po třech týdnech od začátku pokusu začaly v horní části trámečků vznikat první vertikální praskliny. Poté došlo k výraznému urychlení koroze trámečků spojené s tvorbou a rozšiřováním prasklin, tvorbě výkvětů síranu sodného pod impregnovanou vrstvou a její odtrhávání od jádra trámečku. Zvětšení plochy pro odparování vody urychlilo i tvorbu krystalu pod povrchem. To mělo za následek postupné odtržení celé impregnované povrchové vrstvy od neošetřeného jádra. Výsledné poškození je ve srovnání s poškozením neošetřeného kamene výrazně větší. Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků a dokonce nižší než u vzorků ošetřených fermeží. Tento výsledek je ve srovnání s výsledky měření paropropustnosti trochu překvapivý. Znamená to ale, že celkové množství síranu sodného transportovaného v průběhu zkoušky do trámečků je nižší než u neošetřených vzorků, ale poškození trámečků je daleko výraznější.</p>	<p>Téměř po dobu čtyř týdnů od začátku pokusu nebyly na zkušebních trámečcích pozorovány žádné změny. Zkušební trámečky byly zdánlivě suché. Po čtyřech týdnech začaly v horní části trámečků vznikat první horizontální praskliny. V místech vzniklých prasklin docházelo k výkvětům síranu sodného a odtrhávání impregnované povrchové vrstvy.</p> <p>Horizontální praskliny se rozšířily po celém obvodu horní části trámečků a následně docházelo k masivní tvorbě výkvětů síranu sodného. V závěru zkoušky došlo k odtržení horní strany trámečků. Pravděpodobně je toto místo místem s nejvyšším odparem vody a tedy i s nejvyšší kumulací síranu sodného. Výsledné poškození je větší než u neošetřeného kamene.</p> <p>Koroze se projevila jen u jednoho ze dvou vzorků.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků a tak jako v předcházejícím případě nekorresponduje s výsledky měření paropropustnosti. Jeden trámeček byl v průběhu pokusu poškozen krystalizací síranu sodného a po tomto poškození došlo k značnému nárůstu spotřeby roztoku síranu sodného. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení tohoto zvýšení se nabízí „otevření povrchu“ po vzniku destruktí.</p>
------------------------------------	--	---

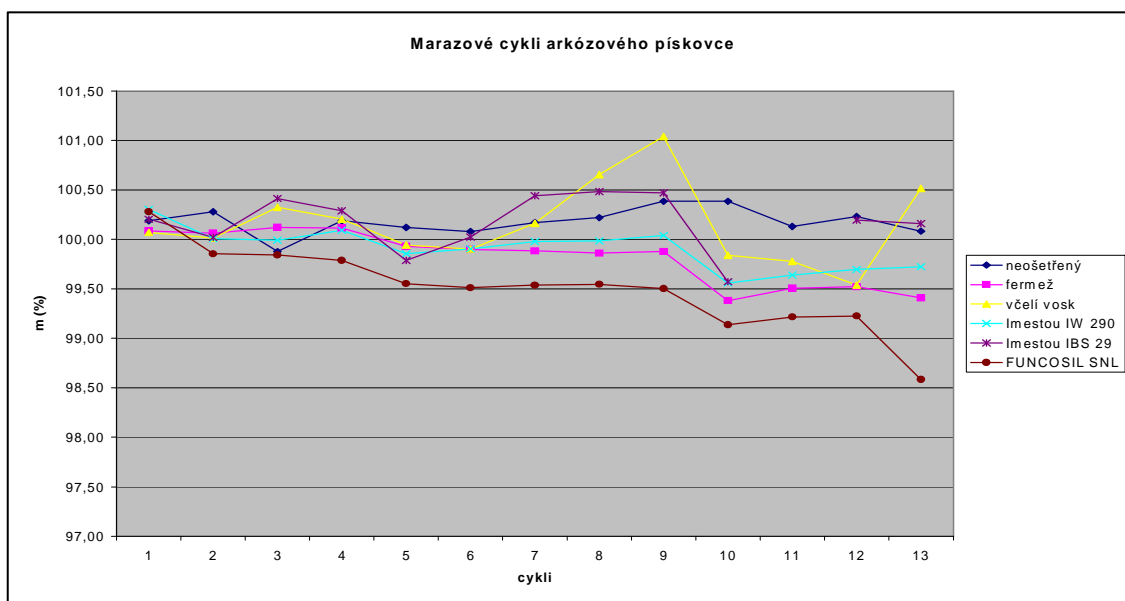
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Ošetření prostředkem Funcosil SNL</p>	<p>Průběh zkoušky byl velmi podobný průběhu zkoušky trámečků ošetřených prostředkem Imesta IW 290. Ani v tomto případě nebyly v první fázi pozorovány poškození příp. zavlhčení povrchu vzorků, zkušební trámečky byly zdánlivě suché. Opět se přibližně po třech týdnech od začátku pokusu objevily v horní části trámečků první praskliny. Poté došlo k výraznému urychlení koroze trámečků spojené s tvorbou dalších prasklin resp. s jejich rozšiřováním. Pod impregnovanou vrstvou začaly vznikat výkvěty síranu sodného, co vyvolalo její odtrhávání od jádra trámečku. Postupně došlo k odtržení celé impregnované povrchové vrstvy od neošetřeného jádra. Výsledné poškození je ve srovnání s poškozením neošetřeného kamene výrazně větší.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků . Zase lze přepokládat, že celkové množství síranu sodného transportovaného v průběhu zkoušky do trámečků je nižší než u neošetřených vzorků, ale poškození trámečků je daleko výraznější.</p>	<p>Téměř po osmi týdnech od začátku pokusu nebyly na zkušebních trámečcích pozorovány žádné změny. Zkušební trámečky byly zdánlivě suché. Po osmi týdnech začaly ve spodní části jednoho trámečku vznikat první horizontální praskliny. V místech vzniklých prasklin docházelo k výkvětům síranu sodného a částečnému odtrhávání impregnované vrstvy. Později došlo k roztržení trámečku v místě praskliny.</p> <p>Výsledné poškození je větší než u neošetřeného kamene.</p> <p>Koroze se projevila jen u jednoho ze dvou vzorků.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků.</p>
--	--	---

Ošetření prostředkem Imestia IBS 29	<p>V první fázi nebyly zřetelné ani poškození ani zavlhčení povrchu vzorků, čili zkušební trámečky byly zdánlivě suché. Přibližně po jednom týdnu od začátku pokusu začaly ve spodní části trámečeků výkvěty síranu sodného. Vykvétání síranu sodného bylo spojeno s poškozování povrchu trámečeků a v okolí výkvětů se začali tvořit praskliny. Postupně se od spodní strany trámečeků praskliny rozšířily na celé trámečky a tím došlo k výraznému urychlení koroze. Podobně jako u trámečeků impregnovaných prostředky na bázi silikonů docházelo postupně k odtržení impregnované vrstvy od jádra trámečeků. Průběh a forma poškození je podobná poškození trámečeků ošetřených voskem, ale destrukce rozsáhlejší a odtrhávají se větší části trámečeků. Výsledné poškození je ve srovnání s poškozením neošetřeného kamene výrazně větší.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků . I v tomto lze předpokládat, že celkové množství síranu sodného transportovaného v průběhu zkoušky do trámečeků je nižší než u neošetřených vzorků. Poškození trámečeků je zase daleko výraznější.</p>	<p>Po dobu celého pokusu (70 dní) nebyly na zkušebních trámečkách pozorovány žádné změny. Zkušební trámečky byly zdánlivě suché, na povrchu nebyly pozorovány výkvěty, vznik prasklin, ani jiných poškození.</p> <p>Celková spotřeba roztoku síranu sodného byla nižší než u neošetřených vzorků.</p>
-------------------------------------	--	---

4.9 Odolnost vůči mrazu

Hodnoty v obrázcích a tabulkách jsou vypočítány ze 2 – 3 vzorek pro každý prostředek.

Obr. 38. Průběh hmotnosti vzorku v % při mrazových cyklech arkózového pískovce.



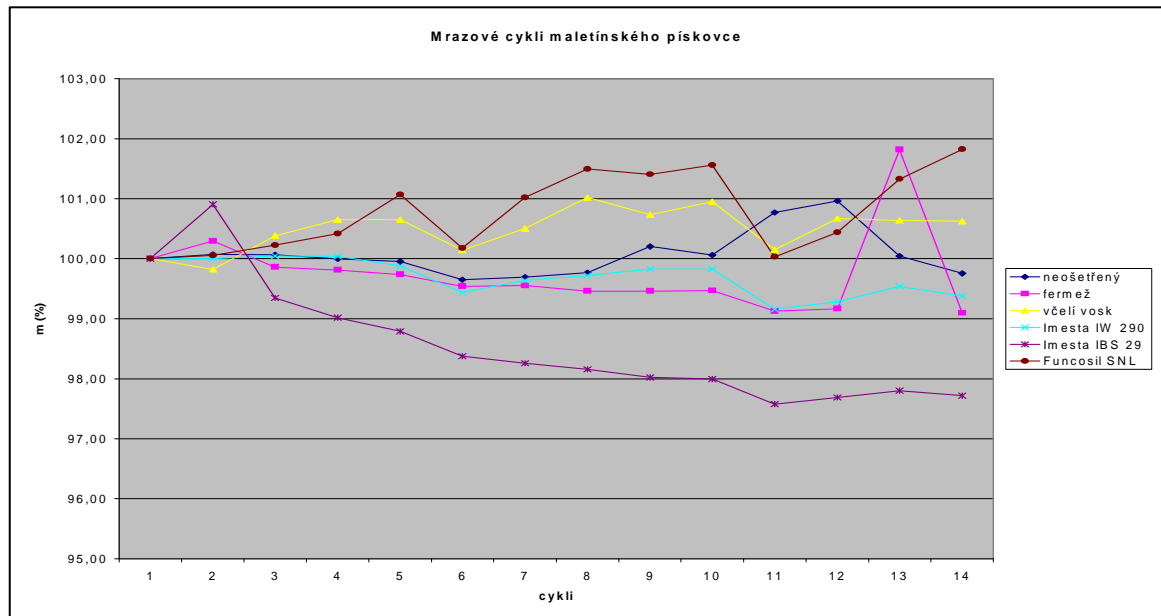
Tab. 21. Průběh hmotnosti vzorku v % při mrazových cyklech arkózového pískovce.

ARKOZA	m1	m6	m11	m16	m21	m26	m31	m36	m41	m46	m51	m56	m61	m66
OK	100,0	100,2	100,3	99,9	100,2	100,1	100,1	100,2	100,2	100,4	100,4	100,1	100,2	100,1
FK	100,0	100,1	100,1	100,1	100,1	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,4	99,5	99,5	99,4
VK	100,0	100,1	100,0	100,3	100,2	99,9	99,9	100,2	100,7	101,0	99,8	99,8	99,5	100,5
IK	100,0	100,3	100,0	100,0	100,1	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	99,6	99,6	99,7	99,7
EK	100,0	100,2	100,0	100,4	100,3	99,8	100,0	100,4	100,5	100,5	99,6	98,0	100,2	100,2
SK	100,0	100,3	99,9	99,8	99,8	99,6	99,5	99,5	99,6	99,5	99,1	99,2	99,2	98,6

Vzorky nebyly výrazně poškozeny během 66 cyklu, kterým byly během celé zkoušky podrobeny. Což ukazuje na velmi dobrou odolnost mrazovým tlakům v důsledku rozpínání zmrzlé vody. Předpokládali jsme mnohem menší odolnost. Došlo jen k částečnému vydrolení některých povrchových zrn a to

hlavně na ostrých hranách a rozích. Předpokládáme, že by po změně struktury jednotlivých cyklů a snížením teploty na 20-24°C mohlo dojít k předpokládanému poškození v podobě odtrhávající se hydrofobizované vrstvy.

Obr. 39. Průběh hmotnosti vzorku v % při mrazových cyklech maletínského pískovce.



Tab. 22. Průběh hmotnosti vzorku v % při mrazových cyklech maletínského pískovce.

MALETIN	m1	m6	m11	m16	m21	m26	m31	m36	m41	m46	m51	m56	m61	m66
OK	100,0	100,1	100,1	100,0	100,0	99,7	99,7	99,8	100,2	100,1	100,8	101,0	100,0	99,8
FK	100,0	100,3	99,9	99,8	99,7	99,5	99,6	99,5	99,5	99,5	99,1	99,2	101,8	99,1
VK	100,0	99,8	100,4	100,7	100,7	100,1	100,5	101,0	100,7	101,0	100,2	100,7	100,6	100,6
IK	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,4	99,6	99,7	99,8	99,8	99,2	99,3	99,5	99,4
EK	100,0	100,9	99,3	99,0	98,8	98,4	98,3	98,2	98,0	98,0	97,6	95,9	97,8	97,7
SK	100,0	100,1	100,2	100,4	101,1	100,2	101,0	101,5	101,4	101,6	100,0	100,4	101,3	101,8

Rovněž maletín se projevil jako velmi odolný mrazovým cyklům. Nedošlo u něj k vydrolování povrchových zrn ani k jinému typu poškození.

4.10 Ultrazvuková transmise

Hodnoty v grafech a tabulkách jsou vypočítány ze 2-3 vzorek pro každý prostředek.

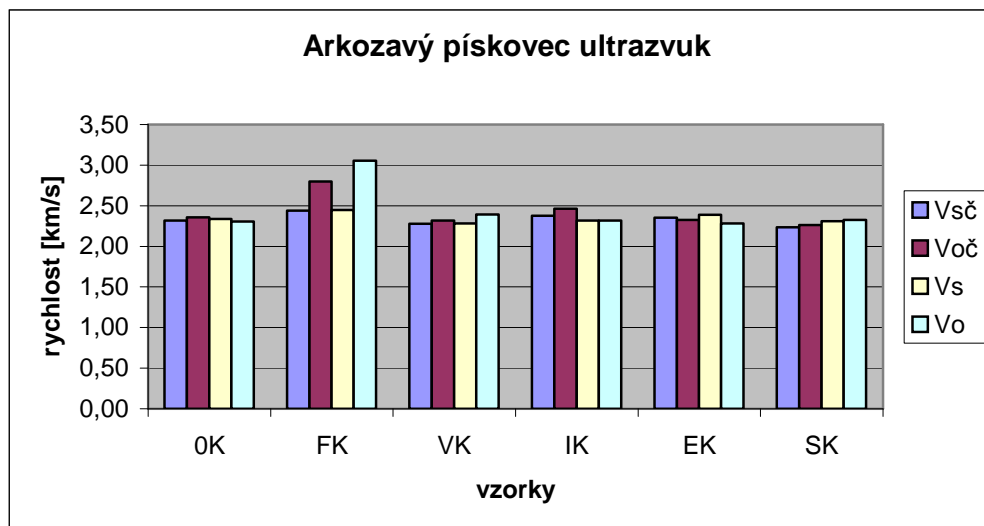
$V_{sč}$ - rychlost přenosu v místě kde je ošetřena jedna plocha vzorku

$V_{oč}$ - rychlost přenosu v místě prochází okrajovou ošetřenou vrstvou vzorku

V_s - rychlost přenosu v místě kde jsou ošetřeny dvě plochy vzorku

V_o - rychlost přenosu v místě prochází okrajovou ošetřenou vrstvou vzorku.

Obr. 40. průměrné výsledky měření rychlosti přenosu ultrazvukovou transmisi arkózového pískovce.

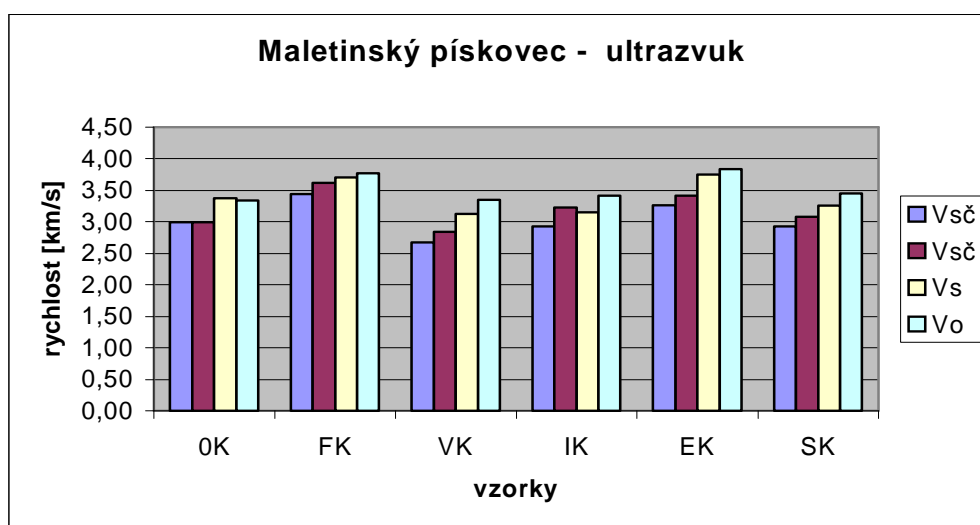


Tab. 23. Průměrné výsledky měření rychlosti přenosu ultrazvukovou transmisi arkózového pískovce.

	$V_{sč}$	$V_{oč}$	V_s	V_o
OK	2,32	2,36	2,34	2,30
FK	2,44	2,80	2,45	3,05
VK	2,28	2,32	2,28	2,39
IK	2,38	2,46	2,31	2,32
EK	2,36	2,33	2,39	2,28
SK	2,23	2,26	2,31	2,33

Rychlosti UZ jsou prakticky u všech měřených sérií vzorků na stejné úrovni. Lze předpokládat, že konsolidační efekt hydrofobizačních prostředků je v podstatě zanedbatelný. Výjimkou je pouze lněná fermež, kde byl u ošetřených vzorků pozorován mírný nárůst rychlosti UZ a lze tedy předpokládat, že došlo k částečnému stmelení ošetřených vrstev kamene.

Obr. 41. Průměrné výsledky měření rychlosti přenosu ultrazvukovou transmisí maletínského pískovce.



Tab. 24. Průměrné výsledky měření rychlosti přenosu ultrazvukovou transmisí maletínského pískovce.

	Vsč	Voč	Vs	Vo
OK	3,00	2,99	3,37	3,34
FK	3,44	3,62	3,71	3,77
VK	2,68	2,85	3,12	3,35
IK	2,92	3,22	3,15	3,41
EK	3,27	3,42	3,75	3,84
SK	2,93	3,07	3,25	3,45

Výsledky jsou podobné jako v případě arkóзовého pískovce – konsolidační účinek hydrofobizačních prostředků je zanedbatelný. U vzorků lze pozorovat rozdíly v rychlosti UZ v závislosti na směru měření, co pravděpodobně souvisí s orientací sedimentárních vrstev kamene. Konsolidační účinek lněné fermeže se v tomto případě výrazněji neprojevil.

5. Závěr

Odzkoušení účinku vybraných historických i současných hydrofobizačních prostředků na horninách zatížených vzlínající vlhkostí bylo provedeno na dvou typech kamene. Pro zkoušky byl vybrán jemnozrnný, čistě křemenný maletínský pískovec a červený arkózový pískovec, hrubší zrnitosti z lokality Nučice. Vedle sledování vlivu mrazových a krystalizačních cyklů byly zjištěny i některé vybrané fyzikální vlastnosti zkoumaných hornin před a po aplikaci hydrofobizačních prostředků.

Srovnání některých sledovaných vlastností vybraných prostředků při aplikaci na uvedené dva typy hornin lze shrnout následovně:

Optické vlastnosti – barva a lesk zůstávají nezměněny v případě arkózového i maletínského pískovce u všech typů hydrofobizačních prostředků na bázi organokřemičitých sloučenin (silikonů). Lze to pravděpodobně vysvětlit nízkou koncentrací daných prostředků. Ošetření voskem způsobuje vznik matného lesku, který je v případě červeného arkózového pískovce výraznější. Impregnace fermeží vyvolává zvýraznění barvy (ztmavnutí) obou hornin, případně zvýšení kontrastu barevné struktury maletínského pískovce.

Měřením paropropustnosti nebyly zjištěny výrazné rozdíly mezi neošetřenými horninami a horninami impregnovanými prostředky na bázi silikonů příp. včelího vosku. Významnější snížení paropropustnosti bylo zjištěno u obou testovaných hornin po impregnaci lněnou fermeží. Lze tedy předpokládat, že impregnace fermeží může významně ovlivnit rychlost odpařování vody z objektů zatížených vzlínající vlhkostí.

Při vystavení zavlhčených ošetřených a neošetřených vzorků mrazu a to v mnoha cyklech nedošlo k viditelnému poškození kamene. Vzhledem k tomu, že nedošlo k žádným pozorovatelným změnám nelze na základě provedených zkoušek v tomto případě vyslovit žádné závěry.

Největší rozdíly byly pozorovány v průběhu zkoušky, kterou lze v dané práci označit jako stěžejní. Při této zkoušce byl simulován proces působení vodorozpustných solí na hydrofobizovaných a nehydrofobizovaných objektech zatížených vzlínající vlhkostí. Prvním zjištěním byla odlišná odolnost vůči působení solí u samotných zkoušených hornin. Neošetřený maletínský

pískovec odolával v průběhu zkoušky působení síranu sodného mnohem lépe než arkózový pískovec. Neošetřený arkózový pískovec byl v důsledku krystalizace výrazně poškozen, na rozdíl od maletínského pískovce, na kterém se neprojevovalo výraznější poškození. Všeobecně lze říci, že vzorky maletínského pískovce jsou více odolné vůči působení vodorozpustných solí než vzorky arkózového pískovce. Tyto rozdíly jsou zřejmě způsobeny rozdíly v porositě obou hornin, zejména v distribuci velikosti pórů. Maletínský pískovec má poměrně úzkou distribuci velikosti pórů a převažují póry velikosti od 5-50 μm do. V arkózovém pískovci byl zjištěn vyšší podíl menších pórů o průměru cca 5-0,05 μm což je velmi pravděpodobně jedna z hlavních příčin nižší odolnosti vůči krystalizaci solí.

Při porovnání vzorků ošetřeného a neošetřeného **maletínského pískovce** jsme v průběhu uvedeného testu zjistili, že u neošetřených vzorků docházelo ke vzniku výkvětů pouze na povrchu a samotný pískovec není poškozován. Impregnované vzorky procházejí obvykle přes latentní počátečnou fázi, při níž se zdánlivě nic neděje a povrch vzorků je „suchý“, v degradační fázi. Ta se projevuje vznikem prasklin a odtrháváním ošetřené povrchové vrstvy v bezprostředním okolí prasklin. Pod impregnovanou vrstvou zřejmě dochází ke kumulaci a krystalizaci solí a po jejich nahromadění vznikají popisované poškození. Po vzniku prvních poškození dochází v jejich okolí k poměrně intenzivní tvorbě výkvětů. V některých případech došlo až k roztržení vzorku v horizontální rovině na více částí např. u vzorku ošetřeného prostředkem Imesta IW 290 došlo v konečném důsledku k rozdělení na tři části. Také vzorek hydrofobizovaný Funcosilem SNL byl ve spodní části rozdělen na dva díly působením krystalizačních tlaků. U vzorku impregnovaného včelím voskem došlo v horní části k odtržení impregnované vrstvy. Jedinou výjimkou kde se v celém průběhu zkoušky neprojevovalo žádné poškození představují vzorky impregnované lněnou fermeží a prostředkem Imesta IBS 29.

U neošetřených vzorku **arkózového pískovce** docházelo v průběhu testu k vzniku výkvětů síranu sodného, pozvolnému drolení a postupnému úbytku hmoty na jeho povrchu. Velmi podobně probíhá poškozování po ošetření povrchu včelím voskem, s tím rozdílem, že poškození jsou rozsáhlejší. Při ošetření moderními hydrofobizačními prostředky (Imesta IW 290, Imesta IBS 29, Funcosil SNL) dochází po skončení latentní fáze k intenzivnímu vzniku

prasklin a odtrhování ošetřené povrchové vrstvy kamene, vedoucím v konečném důsledku k její ztrátě. Pod ní nám zůstává narušená beztvará homole, která dále velmi rychle koroduje. Po ošetření kamene fermeží nastává rovněž latentní fáze, ale mnohem déle než na vzorku ošetřených moderními prostředky. To je způsobeno menší paropropustností a tím i pomalejším krystalizováním vodorozpustných solí. Po latentní fázi dochází rovněž k velmi silným korozním projevům.

Z těchto zjištění lze obecně vyvodit závěr, že hydrofobizace objektů zatížených vzlínající vlhkostí nebo vodorozpustnými solemi je velmi diskutabilní a v mnoha případech může vést v konečném důsledku k výraznější a rozsáhlejší destrukci památky. Nebezpečí spočívá i v tom, že urychlení destrukce předchází „latentní fáze“, v průběhu které se na povrchu kamene žádná koroze nemusí projevovat. Až v další fázi dochází k velmi razantní destrukci povrchových vrstev kamene, spojené se značnými ztrátami původního povrchu.

Výsledky práce lze závěrem shrnout velmi stručně do několika bodů:

- potvrdila se známá skutečnost, že různé typy hornin mohou mít odlišnou odolnost vůči krystalizaci vodorozpustných solí a že tato vlastnost je úzce spojena s distribucí velikosti pórů daného materiálu
- impregnace kamenných objektů zatížených vzlínající vlhkostí a vodorozpustnými solemi může významně zvýšit riziko jejich poškození, případně urychlit jejich destrukci po tzv. latentní fázi
- při vzlínání vlhkostí obsahující vodorozpustné soli do kamene ošetřeného hydrofobizačními prostředky dochází ke kumulaci solí pod impregnovanou vrstvou a později k odtrhávání celé této vrstvy
- rozdíly mezi jednotlivými prostředky jsou v intenzitě poškození a v době (tzv. latentní fáze) po kterou se na vzorku nevyskytuje žádné viditelné poškození. Pouze v případě dvou typů vzorků (maletínský pískovec ošetřený fermeží a prostředkem Imesta IBS 29) nebylo po dobu krystalizační zkoušky zjištěno žádné poškození- I tady lze vyslovit předpoklad, že po delší „latentní fázi“ by byl průběh destrukce podobný jako u ostatních typů vzorků.

6. Literatura

- Borgis, G., C. and col., Hydrophobic Treatments for Stone Conservation, studies in Conservation 48. 2003
- Ciabah, J. and Lukaszewicz, J. W., *Silicone emulsion concentrate VP 1311 as a water repelent for natural stone. Conservation of Stone and Other Materiále.* Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress. Volume Two. 1993
- Gába, Z., *Maletínský pískovec.* Vlastivědný ústav v Šumperku. 1973
- Heidingsfeld, V. a kolektiv, *Nátěry fasád.* Grada. Praha 2002
- Kolektiv autorů, *Průzkum hydrofobizačních prostředků.* Společnost pro technologie ochrany památek STOP, Praha. 2002
- Kotlík, P. a kolektiv, *Stavební materiály historických objektu.* vysoká škola chemicko-technologická v Praze, fakulta chemicko-inženýrská. Praha 1999
- Kubíček, R., Zelinger, J., *Výkladový slovník malířství, grafický a restaurátorství.* Grada. 2004
- Pelikán, J.B., *Výzkumná zpráva, Studie rozpadu a konzervace železitých pískovců z oblasti středních Čech, provedená na plastice Lazara Widmana ve Smilkově.* Ústřední restaurátorský ateliér Státního ústavu památkové péče, Praha. 1965
- Zehnder, K; Arnold, A., *Crystal growth in salt efflorescence Journal of Crystal Growth 97,* 1989
- Vlčková, L., *Diplomová práce Posouzení vlivu vodorozpustných solí na vybrané sedimentární horniny používané na historických objektech v Brně a okolí,* vysoké učení Technické v Brně, Fakulta Chemická. 2002
- Wbelli, B., *Podium chloride damane to porous bulding materiále.* Technice Universiteit Delft. 2006
- Weber, H. und 16 Mitautoren, *Fassadenchutz und Bausanierung.* By expert verlag. 1994

7. Prameny

- Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno
- CENOMANSKÉ KŘEMENNÉ PÍSKOVCE VÝCHODNÍHO OKRAJE KRASÍKOVSKÉ SYNKLINÁLY, studie RNDr. Zdeněk Štafen
- Kamen, ročník 7, číslo 3/01 nákladatelství OTA SERVIS ve spolupráci se Svazem kameníků a kameno sochařů ČR
- Technický list Fermež napouštěcí CAS: 55-75, 1.2, KITTFORT Praha, sdružení podnikatelů, Hornátky 1, 277 11 Neratovice
- Technický list IBS 29-52-4 firmy Imesta, spol. s r.o. Dřevčice 9, 47141 Dubá u České Lípy
- Technický list IW 290-08-05 firmy Imesta, spol. s r.o. Dřevčice 9, 47141 Dubá u České Lípy, www.imesta.com
- Technický list Funcosil SNL Silan Impragnierung, Silikonová impregnace, Č. výrobku: 0602, str. 3-4, Remmers

11. ÚDAJE PRO KHIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Vliv hydrofobizačních prostředků na vlastnosti kamenných objektů zatížených vzlínající vlhkostí a vodorozpustnými solemi.
Autor práce	Petr Rejman
Obor	Restaurování kamene a souvisejících materiálů
Rok obhajoby	2006
Vedoucí Práce	Ing. Karel Bayer
Anotace	Hlavním předmětem této práce je sledování vlivu hydrofobizace na horniny resp. objekty zatížené vzlínající vlhkostí a vodorozpustnými solemi. Zkoumány byly dva typy tuzemských pískovců (maletínský a arkozový pískovec), z kterých je zhotoveno velké množství kamenných památkových objektů v Čechách a na Moravě. V práci je testován účinek historických i moderních hydrofobizačních prostředků.
Klíčová slova	hydrofobizace, vzlínající vlhkost, zasolení, krystalizační cykly, mrazové cykly, arkozový a maletínský pískovec