

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování

Geopolymery - využití pro restaurování kamene a
souvisejících materiálů

Josef Červinka, DiS

Bakalářská práce

2008

Fakulta restaurování
Katedra humanitních věd
Akademický rok: 2007 - 2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE - T

Pro: **Josef Červinka**
Studijní program: **Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace kamene a souvisejících materiálů**
Název tématu: **Geopolymery - využití pro restaurování kamene a souvisejících materiálů**

Zásady pro zpracování:

Tato bakalářská práce zahrnuje:

- zpracování literární rešerše shrnující současné poznatky o přípravě, vlastnostech a použití alkalicky aktivovaných materiálů (geopolymerů)
- na základě provedené rešerše připravit sadu vzorků o vlastnostech, které budou vyhovovat restaurátorským požadavkům
- porovnání vybraných vlastností směsí a jejich srovnání s přírodními materiály, na kterých by geopolymery mohly být použity (vybrané druhy pískovců, terracota, apod.)

Seznam odborné literatury:

Cement and Concrete Research

Journal of Thermal analysis

Proceedings of the International Congresses on the Chemistry of Cement, International Conference on Alkali activated materials - Gothenburg, Sweden (1997), Praha (2007)

Publikace autorů: Davidovits, J., MacKenzie, K.J.D.

Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot a využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek – Česká rozvojová agentura, o.p.s.

Rozsah: 50-80 stran

Vedoucí práce: Ing. Renata Tišlová, Ing. Karol Bayer

Vedoucí katedry: Ing. Karol Bayer

Datum zadání práce: 31.10.2007

Termín odevzdání práce:

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice (pobočka FR Litomyšl).

V Pardubicích dne

Josef Červinka, DiS.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce studuje možnost přípravy umělých pískovců na bázi alkalicky aktivovaných pojiv (geopolymerů) pro účely restaurování kamenných památek. Cílem práce bylo porovnat vlastnosti různých geopolymerních systémů se třemi vybranými přírodními horninami, které jsou v Čechách běžným materiálem kamenných památek – pískovec z lokality Hořice, Mšené Lázně a Božanov.

Celkem bylo testováno pět geopolymerních pojiv, které byly připraveny alkalickou aktivací metakaolinu. Jako plnivo byl použit křemičitý písek o distribuci zrn odpovídající zrnitosti přírodních hornin. U připravených směsí byly popsány zpracovatelské a uživatelské vlastnosti, po jejich vytvrdnutí byly zjištěny jejich mechanické a fyzikální charakteristiky. Směsi byly poté prakticky odzkoušeny pro různé aplikace a vystaveny podmínkám přirozeného stárnutí.

Vlastnosti alkalicky aktivovaných směsí s různými typy plniv se svými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi velmi podobají srovnávaným přírodním horninám. U všech směsí byla dosažena srovnatelná pevnost s přírodními horninami a mírně vyšší kapilární aktivita pro vodu. Problematická je pouze přítomnost vodorozpustných solí, které mohou značně omezit použití tohoto typu umělého kamene v restaurování, zvláště pak v exteriérových podmínkách. Z hlediska zpracovatelských vlastností lze tyto směsi použít pro tvorbu výdusků a kopií.

KLÍČOVÁ SLOVA

geopolymer, alkalická aktivace, pískovec, umělý kámen, výdusek, kopie, restaurování

ABSTRACT

The overall goal of the bachelor thesis was the preparation of artificial sandstones based on alkali-activated binders (geopolymers) and to study the possibility of their utilization in stone monuments restoration. The properties of artificial prepared sandstones mixtures were compared with the properties of the sandstone originates from Horice, Msene Lazne and Bozanov locality, these materials are the most common materials used in Bohemia stone monuments art.

Five different geopolymeric binders prepared by alkaline activation of metakaoline were investigated. The silicious sand with the similar grain size distribution as the natural stones was used. For each mixture the production process was fully described and after hardening the mechanical a physical properties were measured and evaluated. Finally the mixtures were tested for the real applications and the results were exposed to the natural ageing.

The mechanical and physical properties of the alkali-activated mixtures composed of various kinds of binders are comparable to the properties of natural stones.

Contrary to the good agreement of the physical and mechanical properties of the tested mixtures and natural stones, the utilization of the artificial prepared sandstones in exteriors can be strongly limited by the presence of water-soluble salts. However under certain conditions the tested mixtures can be use for cast manufacturing and replica forming.

KEYWORDS

geopolymer, alkali activation, sandstone, artificial stone, cast, replica, restoration

Seznam použitých symbolů a zkratk

AVU	Akademie výtvarných umění
AV ČR	Akademie věd české republiky
FCH VUT	Fakulta Chemická Vysokého učení technického
PP	polypropylen

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Co jsou geopolymery?	10
2.1.1	Historie geopolimerů	10
2.1.2	Novodobé výzkumy v oblasti geopolimerů	11
2.2	Složení geopolimerů	12
2.2.1	Materiály vhodné pro alkalickou aktivaci	12
2.3	Alkalické aktivátory	13
2.3.1	Hydroxidy	14
2.3.2	Alkalické soli – uhličitany alkalických kovů	14
2.3.3	Vodní sklo	14
2.4	Příprava geopolimerů	15
2.4.1	Aditiva	16
2.4.2	Vliv teploty	16
2.5	Mechanismus alkalické aktivace a struktura geopolimeru	16
2.5.1	Alkalická aktivace	16
2.5.2	Struktura geopolimeru	17
2.5.3	Obecné vlastnosti geopolimerů	17
2.6	Aplikace geopolimerů v restaurování	18
2.6.1	Umělý kámen v restaurování	19
2.7	Obecné požadavky památkové péče na umělý kámen	20
2.8	Základní složky umělého kamene	20
2.8.1	Pojivo	21
2.8.2	Plnivo	22
2.9	Vybrané pískovce používané na památkách v České republice	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1	Použité suroviny, příměsi, přísady a chemikálie	26
3.2	Příprava zkušebních směsí	27
3.3	Složení připravovaných směsí a jejich pracovní označení	28
3.4	Příprava zkušebních tělísek	30
3.4.1	Příprava hranolů	30
3.4.2	Příprava klínů	31
3.4.3	Příprava uměleckořemeslných předmětů	31
3.5	Použité metody	32
3.5.1	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu	32
3.5.2	Stanovení pevnosti v tlaku	33
3.5.3	Isoperibolická kalorimetrie	34
3.5.4	Stanovení kationů metodou iontové chromatografie	35
3.5.5	Stanovení kapilárního vztlínání	36
3.5.6	Měření plasticity připravených směsí měřením smykové pevnosti	36
3.5.7	Pozorování tvorby výkvětů	37
3.5.8	Sledování zpracovatelských vlastností připravených směsí	38
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
4.1	Výsledky stanovení pevnosti v tahu za ohybu	39
4.2	Výsledky stanovení pevnosti v tlaku	42
4.3	Výsledky pozorování tuhnutí v závislosti na čase	45
4.4	Výsledky stanovení kationů metodou iontové chromatografie	46
4.5	Výsledky stanovení kapilární vztlínivosti	47
4.6	Výsledky měření plasticity (metodou měření pevnosti ve smyku)	48

4.7	Výsledky pozorování tvorby výkvětů	51
4.8	Výsledky zpracovatelských vlastností připravovaných směsí	52
4.8.1	Zkoumání ideální tloušťky výdusku.....	55
4.8.2	Formování jednoduchých uměleckořemeslných prvků.....	55
4.9	Přehled vybraných vlastností testovaných směsí.	66
5	ZÁVĚR.....	67
6	POZNÁMKY	69
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	73

1 ÚVOD

Současný výzkum některých starověkých památek stále více prokazuje, že vznikaly za použití reaglomerovaného kamene¹ na bázi alkalicky aktivovaných pojiv nebo-li geopolymerů. Tyto materiály se historicky používaly především pro tvorbu stavebních dílců a vyznačovaly se vyjímečnými vlastnostmi co do pevnosti a trvanlivosti, které mají obdobu pouze u některých přírodních materiálů.

Novodobý rozvoj v oblasti výroby alkalicky aktivovaných směsí byl obnoven teprve ve 20. století v souvislosti s použitím těchto materiálů v průmyslu. Díky energeticky a ekonomicky nenáročné přípravě těchto materiálů se jejich výroba stále rozšiřuje do různých oblastí lidské činnosti. Vzhledem k původnímu použití alkalicky aktivovaných materiálů se nabízí jejich uplatnění v památkové péči, především v oblasti restaurování kamene a terakoty - pro tvorbu doplňků a tmelení. Lze však též uvažovat o jejich aplikaci pro tvorbu rozměrných kopií výtvarných děl či dílců historických objektů; zajímavou oblast také představuje uplatnění v architektuře. Použití těchto materiálů nabízí široké možnosti modifikace jejich vzhledu a struktury. Přídavky různých aditiv (plniva, pigmenty, barviva, aj.) lze imitovat různé typy minerálních materiálů, které se uplatňují na historických památkách; zároveň se také nabízí možnost jejich použití v moderní architektuře, podobně jak tomu např. bylo před sto lety u terazza nebo od šedesátých let u pohledových betonů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Co jsou geopolymery?

Geopolymery patří do skupiny alkalicky aktivovaných materiálů, které se pohybují na hranici mezi keramickými, skelnými materiály a klasickými hydratovanými anorganickými pojivky – cementy a hydraulickými vápny. Termín geopolimer byl použit poprvé v roce 1979, kdy byl tento typ materiálů patentován Prof. Davidovitsem, který poprvé popsal geopolimer jako materiál, kde základní aktivovanou složkou je metakaolin, který se připravil kalcinací s různými typy vápenců.² Obecně pod pojmem geopolimer dnes rozumíme amorfni hlinitokřemičitý materiál skládající se z tetraedrálních hlinitých a křemičitých jednotek kondenzujících při pokojové teplotě za vzniku rovnovážných struktur s přítomností jednomocného iontu alkalického kovu. Svým chemickým složením se tak tyto materiály velmi podobají zeolitům.³

2.1.1 Historie geopolimerů

Historii geopolimerů lze rozdělit do dvou etap. První tvoří období starých civilizací které, jak dnes naznačuje současný výzkum, hojně využívaly alkalicky aktivované materiály pro své stavby a tvorbu uměleckých předmětů. Ke znovuobnovení těchto materiálů, technologie jejich přípravy a vlastností došlo až ve 20. století, především v souvislosti jejich rozsáhlého použití v průmyslu, zejména v oblasti odpadních materiálů.

Na území dnešního Iráku od třetího tisíciletí před naším letopočtem existovala poměrně vyspělá kultura nazývaná Mezopotámie. Tato společnost stavěla rozvinuté urbanistické celky s rozličnými typy budov, z nichž nejznámější jsou zikkuraty. Na jejich stavbu byly používány především cihly, které se vyznačují výbornou trvanlivostí. Při jejich průzkumu bylo zjištěno, že struktura těchto materiálů vykazuje velkou podobnost se střepelem pálených cihel. Technologie pálení cihel je však zpochybňována a nabízí se vysvětlení použití geopolymerního materiálu, pro jehož tvorbu je v této lokalitě dostatek potřebných surovin na rozdíl od nedostatku paliva nutného pro výpal ohromného množství cihel. Teorii o použití geopolymerních materiálů podporuje i nález nezuhebnatělých organických vláken v hmotě cihel.

Znalost reaglomerovaného kamene byla pravděpodobně známa i Inkům, původní americké kultuře sídlící v pohoří And. Tato civilizace existovala téměř současně s egyptskou a sumerskou. Současný etnologický výzkum objevil, že v této kultuře existovala vyjímečná dovednost zpracování umělého kamene, který se však svým složením od klasického

geopolymeru výrazně lišil. Odlitky sošek byly zhotovovány z přírodních křemičitanů nebo hlinitokřemičitanů, které se rozpouštěly pomocí výtažků z rostlin, které obsahovaly organické kyseliny - šťavelovou, citrónovou a octovou. Možnými zdroji těchto látek mohly být například brambory, kukuřice, šťovíky, agáve, opuncie a další tamní podobné plodiny. Metody na výrobu zmíněných sošek opět potvrzují nálezy šťavelanů vápenatých a jiných organických látek ve hmotě kamene. Tyto kameny jsou podobné svým charakterem amfibolům, zeolitům a živcům.⁴

2.1.2 Novodobé výzkumy v oblasti geopolymerů

Ke znovuobjevení alkalicky aktivovaných materiálů došlo v roce 1939 v souvislosti s rozvojem výroby alkalicky aktivovaných cementů.⁵ Alkalická aktivace se původně používala pro zlepšení mechanických vlastností betonu – do cementu se přidávaly příměsi s latentními hydraulickými vlastnostmi jako např. vysokopeční struska, popílky a jiné průmyslové odpadní materiály. Výroba tohoto typu pojiv má dlouhou historii např. v bývalém Sovětském svazu, Skandinávii a ve Východní Evropě.

Později se kromě výše uvedených přísad začaly jako alkalicky aktivované materiály používat přírodní hlinitokřemičitany, především jílové minerály. V roce 1979 Joseph Davidovits patentoval pod názvem „geopolymery“ alkalické cementy, ve kterých byl jako hlinitokřemičitá složka použit metakaolin, který se připravil kalcinací s vápencem nebo dolomitem. Materiály na stejné bázi byly nezávisle na Davidovitsovi připraveny také ve Finsku (F-cement) a na Ukrajině (Geocements).⁶

Kromě přípravy alkalicky aktivovaných cementů se v uplynulých letech začalo s přípravou geopolymerních směsí bez přídavku cementu. Jejich základ tvoří aktivovaná složka, hlinitokřemičitan přírodního nebo syntetického původu, aktivátorem je roztok silné báze, jehož účinkem dochází k chemické reakci. Jako přírodní hlinitokřemičitany se nejčastěji používají jílové minerály. Ze syntetických surovin lze použít popílek, amorfní nebo srážený SiO₂, strusku. Jako aktivátory se používaly roztoky silných bází, např. NaOH nebo alkalická vodní skla.

Výzkum alkalicky aktivovaných materiálů pokračuje i v současnosti a je zaměřen na studium možností použití těchto materiálů v různých odvětvích průmyslu. Hlavní oblastí použití geopolymerů v současnosti je příprava materiálů pro imobilizaci nebezpečných odpadů a těžkých kovů. Výsledky výzkumů jsou pravidelně prezentovány na odborných konferencích. V posledních dvou desetiletích to byly například: Alkaline Cements and

Concrete, Kyjev 1994, Geopolymere, Francie 1989, 1998, 2005, Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization, Praha 2007.⁷

V České republice byl největším výzkumným projektem Projekt České rozvojové agentury, o.p.s. na zřízení Inovačního a informačního centra využívání technologie geopolymérů při Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, který proběhl v letech 2006-2007. Výzkumná činnost tohoto centra je zaměřena na rozvoj geopolymerních technologií využívající druhotné suroviny a odpady. Součástí výzkumu bylo testování možnosti použití geopolymérů pro obnovu památek.

2.2 Složení geopolymérů

Hlavními složkami geopolymérů jsou aktivovaná složka na bázi hlinitokřemičitanu a aktivátor.

2.2.1 Materiály vhodné pro alkalickou aktivaci

Pro alkalickou aktivaci se používají křemičité nebo častěji hlinitokřemičité materiály, které se vyznačují latentními hydraulickými vlastnostmi. Do této skupiny patří materiály přírodního nebo syntetického původu, např. aktivované kaolinické hlíny, nejčastěji metakaolin, popílký, vysokopecní struska nebo jejich směsi. Jejich je ovlivněna chemickým a fázovým složením, měrným povrchem (jemnosti mletí) a mírou aktivace (např. u aktivity jílu rozhoduje teplota kalcinace).

Metakaolin - je vysoce reaktivní metastabilní jíl. Chemicky se jedná o vysoce reaktivní bezvodý hlinitokřemičitan, který se získává tepelnou úpravou (kalcinací) kaolinu a kaolinických jílu v rozmezí teplot 650 – 800 °C. Reaktivita metakaolinu je závislá na kalcinační teplotě, která se pohybuje optimálně okolo hodnoty 700 °C. Jedná se o materiál, který se díky své všeobecné dostupnosti pro přípravu geopolymerních systémů využívá nejčastěji.⁸

Popílký - z chemického hlediska se jedná o heterogenní materiály, které se skládají z více komponent o rozdílném chemickém, fyzikálním a mineralogickém složení. Základní složkou je oxid křemičitý, která tvoří cca 70 % celkového složení. Popílký vznikají při spalování pevných paliv (např. černého a hnědého uhlí) v elektrárnách, podle způsobu spalování rozlišujeme popílký vysokoteplotní a fluidní.

Vysokopecní struska - je vedlejším produktem termických a spalovacích procesů. Strusky sestávají převážně z SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 s příměsí sloučenin síry, fosforu a kovů. Podle původu vzniku je dělíme na strusky vysokopecní, ocelářské a slévárenské. Mnohé strusky, zejména strusky ocelářské, slévárenské a strusky z výroby neželezných kovů, mají vysoký obsah sloučenin kovů.

Vulkanická struska - vzniká při vulkanické erupci, kdy je část lávy působením okolní atmosféry a vodní páry oxidována a rozpadá se na vulkanickou strusku téměř šedé až černé barvy s vysokým obsahem železa.⁹

2.3 Alkalické aktivátory

Jako aktivátory se nejčastěji používají alkalické roztoky sodíku a draslíku – hydroxidy, uhličitany (soda nebo potaš) a vodní skla, a to samostatně nebo ve směsi. Kromě těchto látek lze pro alkalickou aktivaci použít např. síran či chlorid sodný, pro přípravu alkalicky aktivovaných cementů se využíval cement, vápno, síran nebo chlorid vápenatý.

Alkalický aktivátor je klíčovou složkou geopolymerní reakce, který zásadně ovlivňuje pevnost a vlastnosti vzniklého produktu. Množství aktivátoru je různé v závislosti od ostatních složek; např. pro sodný aktivátor se přidává takový obsah roztoku aktivátoru, aby se obsah Na_2O pohyboval v rozmezí 2-8 %, resp. 3-10 % pro K_2O .¹⁰ Podle dosud provedených výzkumů bylo zjištěno, že vyšších pevností se dosahuje ve směsích obsahující jako aktivátor vodní sklo samostatně nebo ve směsi s roztokem hydroxidu. Dalšího zvýšení pevnosti se dosáhne, pokud je vodní sklo použito ve formě koloidního roztoku, jehož tzv. silikátový modul by se měl pohybovat v rozmezí 1-2, přičemž mechanická pevnost vzrůstá se snižováním silikátového modulu, tj. vyšším obsahem alkálií v systému vodního skla.

Dalším faktorem ovlivňujícím pevnost alkalicky aktivovaných materiálů je koncentrace alkalického aktivátoru. S rostoucí koncentrací aktivátoru roste mechanická pevnost směsí.¹¹

Kromě pevnosti ovlivňuje druh aktivátoru i tendenci vytvářet výkvěty vodorozpustných solí. Z tohoto hlediska jsou všeobecně stabilnější aktivátory na bázi draslíku než alkalické roztoky obsahující sodík.¹²

2.3.1 Hydroxidy

Hydroxidy sodné a draselné jsou bezbarvé, silně hygroskopické, leptavé chemické látky, které se dobře rozpouštějí ve vodě a ethanolu. Výjimku však tvoří hydroxid lithný, který je ve vodě i v ethanolu jen slabě rozpustný. Pohlcují oxid uhličitý za vzniku uhličitanů a ostatní plyny kyselé povahy. Jedná se o silně korozivní sloučeniny, které leptají i sklo a porcelán.

2.3.2 Alkalické soli – uhličitaný alkalických kovů

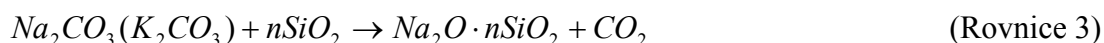
Uhličitaný jsou soli kyseliny uhličitý. S výjimkou uhličitanů sodného, draselného a amonného se téměř nerozpouštějí ve vodě. Všechny se však rozkládají působením kyselin silnějších než je kyselina uhličitá a zahříváním. K chemické přeměně v důsledku působení silnějších kyselin dochází i na památkových objektech – účinkem srážek v silně znečištěných podmínkách atmosféry může docházet k chemické přeměně uhličitanů na sírany, resp. dusičnany.¹³ Pro přípravu geopolymerních malt se nejčastěji používají uhličitan sodný Na_2CO_3 (soda), draselný K_2CO_3 (potaš), vyjímečně uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ostatní uhličitaný, např. uhličitan lithný Li_2CO_3 , se díky nízké rozpustnosti ve vodě pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů nepoužívají.¹⁴

Tabulka 1: Rozpustnost hydroxidů a uhličitanů při teplotě 20 °C.¹⁵

	Rozpustnost ve vodě při 20 °C (g/100g vody)		
	sodný	draselný	lithný
hydroxid	109	112	12,8
uhličitan	21,5	110,5	1,3

2.3.3 Vodní sklo

Pod pojmem vodní sklo označujeme taveniny alkalických křemičitanů proměnlivého stechiometrického složení i vodné roztoky těchto tavenin, které vznikají rozpuštěním taveniny ve vodě za vzniku koloidního roztoku. Vyrábí se tavením oxidu křemičitého ve formě skla nebo křemenného písku s uhličitaný (Rovnice 1) nebo hydroxidy alkalických kovů (Rovnice 2) při teplotě 1300 – 1400 °C za vzniku ve vodě rozpustných křemičitanů (silikáty) (Rovnice 3). Sodné vodní sklo se připravuje tavením sklářského písku s Na_2CO_3 (sodou), draselné pak tavením sklářského písku s K_2CO_3 (potaši).



Ze vzniklé taveniny se získají chlazením vodou granule pevného křemičitanu sodného. Rozpuštěné vodní sklo - koloidní roztok alkalických křemičitanů - se získává z granulí v autoklávu, do nějž se za míchání zavádí vodní pára pod tlakem (1,47 MPa). Velikost částic běžných vodních skel se pohybuje v rozmezí 10-20 nm. Částice představují samostatnou fázi oddělenou disperzním prostředím - vodou.¹⁶ Soustavu lze malým zásahem destabilizovat a převést přes přechodovou formu gelu až na pevnou látku.

Rozpustné alkalické křemičitany lze vyjádřit obecným vzorcem $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde Me^+ je kation alkalického kovu, nejčastěji Na^+ , K^+ , Li^+ nebo NH_4^+ , m a n vyjadřují počty molů oxidu křemičitého resp. vody vztahující se k jednomu molu, m je označován buď jako molární poměr nebo modul křemičitanu.

Molární poměr je získán z hmotnostního poměru složek ($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$) vynásobením koeficientem, který se liší v závislosti od složení křemičitanu - křemičitan sodný (1,032), křemičitan draselný (1,569), křemičitan lithný (0,498).¹⁷ Křemičitý modul vodních skel se běžně pohybuje v rozmezí 2-3,7; pro přípravu geopolymérů se však používají vodní skla s nižším silikátovým modulem v rozmezí 1-2.¹⁸ S hodnotou silikátového modulu souvisí i ostatní vlastnosti vodních skel - alkalita a hustota. Alkalita vodních skel stoupá s klesající hodnotou modulu křemičitanu (s rostoucím obsahem alkálií).

Nejvýznamnější a také nejčastěji měřenou vlastností kapalného vodního skla je hustota, jenž poskytuje informaci o koncentraci, resp. o složení výchozího skla. S koncentrací souvisí i alkalita roztoku vodního skla, avšak jen do určité hodnoty, za kterou se již alkalita nemění. Alkalita roztoku také stoupá se vzrůstající teplotou.

2.4 Příprava geopolymérů

Názory na přípravu geopolymérů se značně liší. V zásadě existují dva základní preferované postupy míchání geopolymérů. První postup preferuje nejprve smíchat pevné složky směsi, aktivátor připravit odděleně a smícháním těchto dvou složek nakonec směs aktivovat. Druhý postup přípravy doporučuje obecně míchat směs v pořadí metakaolin, hydroxid, vodní sklo a strusku.¹⁹ Nezávisle na pořadí přidávání složek je pro správný průběh chemické reakce důležitá homogenizace.

Příprava geopolymerních směsí se může značně lišit v závislosti na složení a vlastnostech aktivovaného materiálu. Obecně však můžeme říci, že chemická reakce, která probíhá při tvorbě geopolymerních směsí, probíhá v roztoku a tím je ovlivněn postup při přípravě těchto materiálů. V prvním kroku musí dojít k rozpuštění aktivované složky v silné alkálii (nejčastěji hydroxidech alkalických kovů), přičemž rozpouštění se provádí při normální teplotě. V druhém kroku se přidává vodní sklo o známém silikátovém modulu, aby byl dosažen obsah alkálií. Poté se přidávají ostatní složky – plniva, příměsi, které zlepšují zpracovatelské vlastnosti i mechanické charakteristiky výsledného materiálu.²⁰

2.4.1 Aditiva

Vlastnosti směsí lze upravit přidáním různých aditiv jako jsou popílky, strusky, odpadní materiály. Mezi aditiva zlepšující plasticitu patří například bentonit a perlit.²¹

2.4.2 Vliv teploty

Faktorem ovlivňujícím mechanickou pevnost je teplota. Zvýšená teplota již nad 45 °C způsobuje rychlejší tvrdnutí geopolymerních směsí. Bylo prokázáno, že alkalicky aktivovaný metakaolin tuhne při teplotě 75 °C po dobu 4 hodin značně zvýšil svoji pevnost ve srovnání s tuhnutím při laboratorní teplotě.²²

2.5 Mechanismus alkalické aktivace a struktura geopolymerního materiálu

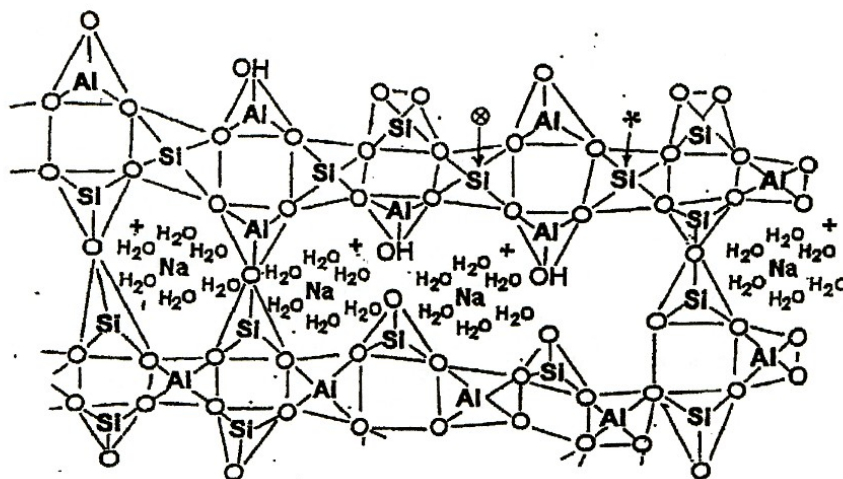
2.5.1 Alkalická aktivace

Podmínkou pro alkalickou aktivaci je silně zásadité prostředí, aby mohlo dojít k rozkladu trojrozměrné struktury výchozího hlinitokřemičitanu za vzniku křemičitanových a hlinitanových aniontů.²³ Geopolymerizaci vyvolává exotermní chemická reakce oxidů hliníku a křemíku s alkáliemi Na^+ nebo K^+ za vzniku polymerických vazeb Si-O-Al . Vznikající pevná látka anorganického polymeru je vytvořena ze soustavy sol-gel. Prekurzorem reakce je voda, která během reakčního procesu pomalu a postupně odchází.²⁴ Alkalickou aktivací metakaolinu vzniká geopolymer typu $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ obsahující jednotku sialát-siloxo $[-\text{Si-O-Al-O-Si-O-}]$ případně sialát-disiloxo $[-\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-}]$.

2.5.2 Struktura geopolymery

Pro chemické označení geopolymery byl navržen Prof. Davidovitssem název „polysialáty“, ve kterých sialát označuje zkratku pro oxid hlinitokřemičitanu. Sialát je složen z tetraedrálních aniontů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$ sdílejících kyslík, který potřebuje pozitivní ionty jako jsou Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ ke kompenzaci elektrické šarže Al^{3+} v tetraedrál ní koordinaci.²⁵ Obecný vzorec vzniklých polysialátů lze empirickým vzorcem vyjádřit následovně: $\text{Me} [-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n, w\text{H}_2\text{O}$, kde n označuje stupeň polymerace, počet tetraedrál ní jednotek ($z = 1, 2$ nebo 3). Me je alkalický kation, nejčastěji se jedná o kationy alkalických kovů jako jsou sodík nebo draslík tvořící různé typy polysialátů.²⁶

Geopolymerní kompozity mají trojrozměrnou amorf ní mikrostrukturu, v níž jsou silikátové a aluminátové tetraedry vzájemně nepravidelně vázány polykondensací přes kyslíkový můstek.



Obrázek 1: Struktura sodného geopolymerního kompozitu.²⁷

2.5.3 Obecné vlastnosti geopolymery

Geopolymery jsou materiály s amorf ní strukturou. Za vyšších teplot přechází amorf ní struktura v mikrokrytalickou.²⁸ Mezi jejich základní vlastnosti patří nerozpustnost ve vodě a jejich nehořlavost. Výborně odolávají teplotám až do $900\text{ }^\circ\text{C}$. Geopolymery vykazují dobrou odolnost proti vlivu zředěných kyselin a zásad. Jejich základní „báze“ je schopná akceptovat a uzavírat do polymerní sítě řadu dalších materiálů včetně materiálů druhotných.²⁹ Geopolymerní pasty mají výbornou schopnost pojit velké množství plniva (až do 90 % plniva ve směsi). Poměr pojiva a plniva ovlivňuje některé mechanické vlastnosti těchto kompozitů jako jsou např. pevnost a porozita.

2.6 Aplikace geopolymérů v restaurování

Geopolymerní materiál jako minerální pojivo se nabízí pro použití při restaurování minerálních materiálů. Uplatnění geopolymérů lze předpokládat především při restaurování sochařských a stavebních památek z kamene, keramiky a pro tvorbu děl z umělého kamene. Jejich použití lze předpokládat v několika fázích restaurátorského zásahu - pro doplňování, zhotovování kopií, spárování. Další možností aplikace je využití geopolymérů při injektáži a lepení. Pozitivem geopolymerních směsí je velká možnost modifikace plnivy, která jsou schopna měnit vlastnosti kompozitů a přiblížit se vlastnostem originálním materiálům jako je například pískovec, opuka, vápenec nebo keramika. Další vhodnou vlastností je možnost probarvování geopolymerní matrice buď anorganickými pigmenty na bázi oxidů kovů nebo použitými jíly či druhy úletových popílků. Zásadní nevýhodou stále zůstává tvorba výkvětů a přítomnost vodorozpustných solí.³⁰ a velmi pevného, těžko odstranitelného spojení s autentickou hmotou.³¹ Tyto vlastnosti bohužel odporují základním požadavkům památkové péče na restaurátorské materiály. Další otázkou zůstává náročnost zpracování a složitost přípravy některých směsí, zvláště pokud probíhají za zvýšené teploty.³² Některé z těchto podmínek bude velmi komplikované nebo nemožné dodržet v terénním restaurování mimo restaurátorský ateliér či laboratoř.

Vzhledem k tomu, že se geopolymery začaly v restaurování používat teprve nedávno, bylo doposud provedeno pouze několik praktických zkoušek. Geopolymerní směsi byly použity při restaurování rozličných druhů materiálů; lze uvést terakotu, delfskou fajáns a různé druhy pískovců. Jednotlivé restaurátorské zásahy a jejich vyhodnocení nebyly doposud publikovány a existují o nich pouze obecně informativní zprávy bez konkrétních postupů a výsledků.³³

Většina restaurátorských akcí, při kterých byly geopolymerní materiály odzkoušeny, proběhly v souvislosti s projektem „Inovačního a informačního centra využívání technologie geopolymérů“ podporovaného Českou rozvojovou agenturou. V rámci spolupráce Ústavu mechaniky hornin AV ČR s Akademií výtvarných umění v Praze, ateliéru Doc. Siegla, byla restaurována pískovcová socha anděla z hrubozrnného pískovce. Na soše byla použita injektáž geopolymerním materiálem, který byl plněn křemennými písky o velikosti částic adekvátních k proměnlivé velikosti praskliny v kameni. V témže ateliéru byl restaurován barokní pískovcový sokl. Geopolymery byly použity na lepení odlomených částí a jako pojivo tmelu, ze kterého byla doplněna chybějící modelace soklu.

Při restaurování pseudogotické pískovcové brány v Národní přírodní rezervaci Adršpašsko-teplické skály, bylo rovněž použito geopolymerních malt na zdění a spárování.

Vedle extrémního mikroklimatu, ve kterém se tento objekt nachází, byl dalším argumentem pro použití těchto materiálů i ekologický aspekt lokality s výskytem chráněných rostliny.³⁴

Vedle děl zhotovených z kamene, konkrétně pískovce, byl geopolymerní materiál použit při některých krocích restaurování terakoty. V již zmíněném ateliéru pražské AVU byla restaurována barokní socha Panny Marie. Geopolymerní směs byla použita na vytvoření vnitřní žebrové výztuže duté sochy. Preferovanými vlastnostmi zde byly dobrá přilnavost k původnímu střepe a podobné mechanické vlastnosti autentické terakotě.³⁵

Geopolymerní pasta plněná porcelánovým prachem byla použita při rekonstrukci části objektu stupňovité vázy z delfské fajánse. Tato akce proběhla ve spolupráci s Uměleckoprůmyslovým muzeem v Praze. Z tohoto materiálu byla vytvořena kopie jednoho ze tří částí podstavce, který musel splňovat nejen vizuální požadavky, ale i pevnostní.

Pod záštitou České rozvojové agentury proběhl i výzkum zaměřený na repliky – samotnou tvorbu z geopolymerních směsí a kompozitů.³⁶

V současnosti probíhá projekt na Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem zaměřený na tvorbu a zpracování umělého kamene zejména pískovců na bázi geopolymerů.³⁷

2.6.1 Umělý kámen v restaurování

Užití umělého kamene ve výtvarném umění známe již ze starověkých kultur, na našem území především až od gotiky. Zde však nemůžeme ještě mluvit o umělém kameni pro potřeby památkové péče jak jej vnímáme dnes. Umělý kámen v restaurování a památkové péči úzce souvisí s historickým vývojem těchto oborů. Používání umělého kamene při obnově památek souvisí se ctěním a přiznáváním materiálů v 19. století, kdy byly kamenné stavby a sochy očišťovány od povrchových úprav.³⁸ Tehdy nastala potřeba doplňovat původní objekty materiálem estetických a fyzikálních vlastností obdobných přírodnímu kameni. Existovaly tedy dva přístupy. Doplněk z přírodního kamene a z kamene umělého. Přírodní kámen, ač se jeho použití zdá být logičtější, však s sebou nese různá úskalí, především nedostupnost historických lomů a podobně.³⁹

Umělý kámen lze rozdělit do dvou základních aplikací. První z nich je doplňování plastických defektů nanášením plastického tmelu přímo na kámen, případně za použití podpůrné armatury. Druhá aplikace se provádí litím nebo dusáním směsi umělého kamene do formy. Oba typy umělého kamene se od sebe liší nároky na zpracovatelnost, ale většinu

požadavků na vlastnosti umělého kamene používaného v památkové péči mají oba typy stejné.

2.7 Obecné požadavky památkové péče na umělý kámen

Umělý kámen použitý v restaurování a památkové péči by měl splňovat různá kritéria. Použitý materiál se musí dobře snášet s původním kamenem či keramikou, musí být chemicky, biologicky odolný a nesmí do autentické hmoty zanášet vodorozpustné soli či jiné sloučeniny. Svými mechanickými vlastnostmi nesmí způsobovat poškozování ošetřovaného materiálu, to předpokládá uzpůsobení zejména přilnavosti, pevnosti, teplotní roztažnosti, nasákavost a paropropustnost.⁴⁰ Z vizuálního hlediska by měl opravný materiál odpovídat co nejvíce autentickému materiálu texturou, strukturou, barevností, úpravou povrchu a oba materiály by měly obdobně stárnout.⁴¹ Díky cyklickému restaurování, zejména exteriérových památek, neustálému vývoji teorie oboru restaurování, památkové péče a dějin umění, je kladen vysoký požadavek na reverzibilitu restaurátorských zásahů.

Zároveň se očekává maximální trvanlivost umělého kamene, která, jak již bylo poznamenáno, nemá přesahovat trvanlivost historického kamene. Pro kopie děl v umělém kameni zhotovovaných do forem je důležité minimální smrštění výsledného produktu, který tak nedeformuje autentický tvar. Během tuhnutí a tvrdnutí by se ve hmotě neměly objevovat trhliny ani jiné tvarové deformace.

Vlastnosti umělého kamene lze do určité míry upravovat použitými surovinami a jejich vzájemným poměrem.⁴²

Příprava umělého kamene by měla být pokud možno co nejjednodušší, aby bylo možné směs namíchat, aplikovat a nechat vyžrát v podmínkách běžných pro restaurátorskou praxi.

2.8 Základní složky umělého kamene

Základními složkami umělého kamene jsou plnivo a pojivo. Plnivo, které je vlastní hmotou materiálu, a pojivo, které pojí jednotlivé části plniva. Pojivo je v době mísení ve formě pasty, ze které přechází po vytvrnutí spolu s plnivem na tuhou fázi požadovaných vlastností. Dále se do směsí pro umělý kámen přidávají další aditiva k úpravě vlastností kamene. Zejména to jsou plastifikátory, pigmenty, slída a podobně.⁴³

2.8.1 Pojivo

Podle typu pojiva dělíme směsi pro přípravu umělého kamene do dvou základních skupin. Skupina směr s organickým a anorganickým pojivem.

Mezi anorganická pojiva patří především pojiva hydraulická: cement, hydraulická vápna, románský cement a v menší míře i sádra. Směsi na bázi vzdušného vápna nejsou příliš vhodné k přípravě umělého kamene. Především díky omezenému průniku CO₂ do masý zaformované sochy způsobuje velmi pomalé tuhnutí – karbonataci. Méně používaným a ověřeným anorganickým pojivem je i vodní sklo. Jeho nevýhodou je přítomnost velkého množství alkálií a s tím související nebezpečí výkvětů vodorozpustných solí.

Výhodami anorganických pojiv je přítomnost vody v systému, zpracovatelnost i při teplotách blízkých se 0 °C. U anorganických pojiv se rovněž snáze dosahuje bližšího vzhledu přírodnímu kameni. I stárnutí anorganicky pojeného kamene se více blíží stárnutí přírodního kamene. Nevýhodami pak jsou v případě aplikace na přírodní kámen horší adheze k tomuto podkladu, nebezpečí přeschnutí tvrdnoucí směsi, která by měla být po celou dobu tvrdnutí dotována dostatečným množstvím vody. Anorganické materiály jsou méně odolné kyselému prostředí. U směsí pojených cementem je nebezpečí tvorby výkvětů na povrchu objektu a možnost transportu solí do originálního materiálu.

Dominantním materiálem mezi organickými pojivy jsou epoxidové pryskyřice, které mají řadu výhodných vlastností. Jsou to především výborná adheze k podkladu, dobrá odolnost vůči kyselému prostředí, krátká doba potřebná k dosažení konečné pevnosti. Nevýhodou těchto směsí je optimální teplota vytvrzovací reakce kolem 15 °C. Vytvrzování je zpomalováno případně zastaveno přítomností vlhkosti. To hraje roli například při výběru plniva, kdy nelze použít vlhký přírodní písek. To neplatí pro epoxidy ve vodných emulzích. Běžné epoxidové pryskyřice jsou náchylné k degradaci UV zářením. V neposlední řadě je třeba připomenout nutnost přesného dodržení technologie přípravy směsi a vyšší cenu oproti běžným anorganickým pojivům.

Dalším organickým pojivem jsou polyesterové pryskyřice. Ve srovnání s epoxidovými jsou hůře zpracovatelné a více toxické.⁴⁵ Pro tvorbu objektů menších rozměrů lze použít akrylátový kopolymer Paraloid B72. Dalším pojivem, které zatím nebylo u nás ve větší míře pro tvorbu umělého kamene aplikováno, je nitrocelulosa. Na zkouškách určených pro plastickou aplikaci (tmelení) tyto směsi vykazovaly dobré vlastnosti. Mezi největší nevýhody při použití nitrocelulosity patří degradace vlivem UV záření spojená se změnou barevnosti.⁴⁶

Mezi historicky používaná pojiva patří i kasein (kaseinát vápenatý). Jeho snadná dostupnost dobrá pevnost je zastíněna malou biologickou odolností ve vlhkém prostředí. Dnes se již téměř nepoužívá. V malé míře se v minulosti používal i šelak nebo přírodní pryskyřice.

Pro výsledné vlastnosti umělého kamene je určující poměr pojiva a plniva. S množstvím použitého pojiva roste pevnost a klesá paropropustnost, porozita a nasákavost vodou. Tyto vlastnosti ovlivňuje i zpracování směsi, zejména její zhutnění. U umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi se optimální poměr pojiva k plnivu pohybuje od 6 do 15 hm %.⁴⁷ U směsí pojených bílým cementem byl optimální poměr stanoven na 1:4 (pojivo : plnivo). Zde hraje značnou roli i množství použité záměšové vody. Optimální množství se pohybuje kolem 9 hm%.⁴⁸

2.8.2 Plnivo

Nejčastěji používaným plnivem pro směsi umělých pískovců je přírodní praný sklářský písek. U umělých vápenců jsou plnivem různé vápencové drti případně schránky mlžů. Podle typu připravovaného umělého kamene a typu zvoleného pojiva se řídí přípustná vlhkost použitého plniva. Nejčastěji se používá plnivo suché. Vzhled i vlastnosti umělého kamene jsou výrazně ovlivněny nejen typem plniva, ale i velikostí částic. Výběr zastoupení jednotlivých frakcí vyžaduje dostatečnou péči, protože nevhodné granulometrické složení plniva zhoršuje nejen vzhled, ale i mechanické vlastnosti a případně zvyšuje spotřebu pojiva. Umělý kámen připravený z plniva s úzkou distribucí částic působí zcela nepřírozně. Aby z písku vznikla pevná hmota – umělý kámen, je třeba vytvořit dostatečný počet spojovacích míst – můstků – mezi jednotlivými zrny. Je zřejmé, že se zmenšující se velikostí zrn roste nutný počet spojovacích míst a tedy i celková spotřeba pojiva. Navíc při špatném vyplnění prostoru mezi zrny, zejména při úzké distribuci zrn, se část pojiva spotřebuje právě pro vyplnění tohoto prostoru, což opět spotřebu pojiva zvyšuje, aniž by vzrostla úměrně jeho pevnost. Na stupni vyplnění prostoru mezi zrny závisí i další vlastnosti jako porozita, s ní související nasákavost vodou a propustnost pro plyny. U plniva se širší distribucí částic vyplní menší zrna prostor mezi zrny většími, což umožňuje určité snížení množství pojiva a zároveň potlačuje nasákavost výsledného kamene a jeho propustnost pro plyny.⁴⁹

Jako plnivo lze použít drcený přírodní kámen. Výhodami vedoucími k použití tohoto plniva jsou podobnost plniva s přírodním materiálem, dosažení podobnosti některých fyzikálních a mechanických vlastností s přírodním kamenem. Nevýhodou je složitost přípravy tohoto materiálu spočívající v drcení, mletí a následného prosívání na požadovanou frakci. Výsledný

vzhled produktu je často více ovlivněn vlastnostmi pojiva, které často zastírají autentický charakter plniva.

V případě, že z nějakého důvodu nelze použít běžné plnivo, např. z důvodů vysokého statického zatížení originálu, lze použít lehčená plniva, mezi které patří především skleněné, keramické nebo polymerní mikrokuličky. Velmi příznivou vlastností je jejich snadná mísitelnost s polymerními pryskyřicemi i při velmi nízkém podílu pojiva ve směsi. Oproti této výhodě vystupuje v případě výhradního použití lehčených plniv esteticky neuspokojivý vzhled povrchu.⁵⁰

2.9 Vybrané pískovce používané na památkách v České republice

Na našem území dominují památky zhotovené především z pískovců, z nichž různé druhy jsou typické pro určitá období a lokalitu. Užití pískovce je dáno zejména jeho snadnou dostupností a zpracovatelností. Obecně pískovci rozumíme pevné klastické sedimenty tvořené pískovými zrny a základní hmotou. Další jejich geologické dělení vychází z jejich nerostného složení.⁵¹ Z množství pískovců vyskytujících se na našem území byly vybrány tři nejrozšířenější, které budou použity v experimentální části práce. Z jemnozrnných pískovců se jedná o pískovec mšenského typu. Zástupcem střednězrnných hornin je použit hořický pískovec a božanovský pískovec představuje zástupce středně hrubého až hrubozrnného pískovce.

Hořický pískovec se nachází v severní oblasti české křídly a patří k nejvýznamnějším kamenům používaným na památkových objektech na území téměř celé České republiky. Jedná se o třetihorní jemnozrnný křemenný pískovec s kaoliniticko-křemenným tmelem, světle šedobílé až žluté, místy nazelenalé nebo narezavělé barvy. Petrografické a zejména technické vlastnosti těchto pískovců jsou různé, a to nejen mezi jednotlivými vrstvami, ale někdy i mezi dílčími polohami v nich samotných. V současnosti se těží především v lokalitě Podhorní Újezd u Hořic.

Základní vlastnosti této horniny jsou uvedeny v Tab 5.⁵² V tabulce 2 je uvedena granulometrie hořického pískovce.⁵³

Tabulka 2: Granulometrie hořického pískovce naměřená na mechanicky rozdrčené hornině.

d [mm]	w [hm.%]
2	0,2
1	1,6
0,5	3,7
0,25	25,9
0,125	55,3
0,063	12,3
< 0,063	0,9

Mšenský pískovec je jemnozrnný, bělošedý, často žlutě až narezavěle žíhaný nebo skvrnitý třetihorní (cenomanský) sediment vltavsko-berounské oblasti české křídly. Je těžen a používán od středověku. K jeho širšímu použití došlo hlavně v 19. a 20. století zejména v oblasti Prahy. Základní vlastnosti této horniny jsou uvedeny v Tab 5.⁵⁴ V tabulce 3 je uvedena granulometrie mšenského pískovce.⁵⁵

Tabulka 3: Granulometrie mšenského pískovce naměřená na mechanicky rozdrčené hornině.

d [mm]	w [hm.%]
1	-
0,5	0,34
0,25	6,78
0,125	73,56
0,063	18,72
< 0,063	0,98

Božanovský pískovec je kvádrový pískovec středoturonský křídového stáří těžený v broumovském výběžku. Je to světle bělošedý až rezavě hnědý, středně až hrubě zrnitý křemenný téměř arkózovitý pískovec. Je tvrdý, hůře opracovatelný. Díky své hrubší zrnitosti není vhodný pro detailní sochařské zpracování. Používá se zejména na obklady, dlažby, architektonické prvky, na sochařskou výzdobu jen ojediněle. Je dobře odolný vůči mechanickým vlivům i povětrnosti. V současnosti se těží v oblasti obce Božanov.

Základní vlastnosti této horniny jsou uvedeny v Tab 5.⁵⁶ V tabulce 4 je uvedena granulometrie božanovského pískovce.⁵⁷

Tabulka 4: Granulometrie božanovského pískovce naměřená na mechanicky rozdrčené hornině.

d [mm]	w [hm. %]
4	0,3
2	6
1	22,7
0,5	42,5
0,25	24,9
0,125	2,2
0,063	0,7
< 0,063	0,5

Tabulka 5: Základní vlastnosti zkoumaných hornin.

	Hořice	Mšeno	Božanov
objemová hmotnost [g.cm⁻³]	1,96	1,9	2,18
nasákavost [hm %]	9,3	12,1	6,1
pevnost v tlaku [MPa]	36	28	66

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny, příměsi, přísady a chemikálie

V experimentální části práce bylo použito několik geopolymerních pojiv vyvinutých na Ústavu anorganické chemie Ústí nad Labem a na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Vzhledem k nedokončenému výzkumu jednotlivých týmů nelze prozatím prezentovat jejich přesné složení.

Pro přípravu pojivové složky geopolymerních směsí byly použity následující materiály:

CEMENT 1 – Ústav anorganické chemie Ústí nad Labem

CEMENT 2 – Ústav anorganické chemie Ústí nad Labem

CEMENT 3a, 3b – Vysoké učení technické v Brně, chemická fakulta (toto pojivo se skládá ze dvou složek a, b, které se přidávají v rozdílné fázi přípravy směsí – viz. kapitola 3.2 Příprava zkušebních směsí)

Metakaolin – metastabilní jíł, Mefisto K 05, České lupkové závody Nové Strašecí

Bentonit – jílový minerál, KERAMOST a.s.

AKTIVÁTOR 1 – Ústav anorganické chemie Ústí nad Labem

AKTIVÁTOR 2 – Vysoké učení technické v Brně, chemická fakulta

Hydroxid lithný (LiOH) – alkalická aktivační přísada

Vodní sklo lithné – vodný roztok křemičitanu lithného, silikátový modul 3-3,5; Silchem s r.o.

Vodní sklo sodné pevné

Jako plniva geopolymerních směsí bylo použito následující kamenivo:

SUK – speciálně upravený křemen (SUK) – čistý jemně mletý SiO₂, Střeleč

PÍSKY:

Provodínské písky – komerčně označené PR 33C, PR 33H, PR 1-2, MT 08

Sklopísek Střeleč – komerčně označený ST 56

3.2 Příprava zkušebních směsí

V experimentální části bylo testováno celkem 5 pojivových systémů označených T6, T22, ME3, MCLi a K, jejichž postup přípravy je popsán v následujících odstavcích. Pojivo se skládalo ze dvou složek – první složku tvořil CEMENT nebo metakaolin, které byly míchány s roztokem silné alkálie označované jako AKTIVÁTOR nebo vodní sklo.

Pro měření fyzikálně-mechanických charakteristik byly tyto pojivové systémy plněny kamenivem odpovídající granulometrií různým typům pískovců – hořického, božanovského a pískovci z lokality Mšené Lázně (kap. 2.9). Pro zlepšení zpracovatelnosti byla do některých směsí přidávána záměsová voda. Přesné složení jednotlivých směsí je uveden v kapitole 3.3. Postup přípravy jednotlivých směsí je uveden v následujících odstavcích.

T6

Nejprve byl smíchán CEMENT 1 s AKTIVÁTOREM 1 a deset minut míchán. Následovalo přidávání písků a promíchání směsi tak dlouho, dokud netvořila homogenní materiál. Na závěr byla do směsi ještě přidána voda pro zlepšení zpracovatelských vlastností.

T22

Nejprve byl smíchán CEMENT 2 s AKTIVÁTOREM 1 a deset minut míchán. Následovalo přidávání písků a promíchání směsi tak dlouho, dokud netvořila homogenní materiál.

ME3

Hlavní složkou směsi je metakaolin. Aktivátorem je pevné vodní sklo. Metakaolin byl po dobu deseti minut homogenizován s pevným vodním sklem. Následovalo přidání bentonitu a plniva; obě složky byly přidávány postupně a vždy pět minut míchány se suchou směsí. Na závěr byla do směsi přidána voda a míchání pokračovalo dalších pět minut.

MCLi

Po dobu deseti minut byl míchán metakaolin s hydroxidem lithným. V dalším kroku bylo přidáno vodní sklo a mícháno s ostatními komponenty pět minut. V dalším kroku byly přidány písky. Následovalo pětiminutové promíchání zakončené doplněním vody. Množství vody bylo přidáváno tak, aby vzniklá hmota byla plastická a dobře formovatelná.

K

Alkalicky aktivovaný podíl tvoří dvě komponenty – CEMENT 3a a b, které se míchají v daném pořadí. Nejprve byl smíchán CEMENT 3a s AKTIVÁTOREM 2 a po deseti minutách míchání následovalo přidání CEMENTU 3b. Ten byl nejprve míchán za pomalých otáček, s postupným přidávkem vody za zvýšených otáček. Po pěti až deseti minutách bylo přidáno plnivo. Na závěr byl do směsi přidán zbytek záměsové vody pro upravení zpracovatelských vlastností.

3.3 Složení připravovaných směsí a jejich pracovní označení

Připravené směsi umělého kamene byly označeny pracovními názvy; první část označení se vztahuje k pojivovému systému, písmena A, B, C označují typ plniva (A plnivo s granulometrií odpovídající božanovskému pískovci, B pískovci z oblasti Mšené Lázně a C plnivo imitující hořícký pískovec). Každá směs obsahovala 15 % pojiva (oranžové označení v tabulkách 6-8) a 85 % plniva (zelené označení v tabulkách 6-8).

Přesné složení jednotlivých složek ve směsích je uvedeno v Tab. 6-8; množství jednotlivých složek směsí je uvedeno v gramech.

Tabulka 6: Složení geopolymerních směsí T6 a T22 vyvinutých Ústavem anorganických materiálů Ústí nad Labem.

	T6/A	T6/B	T6/C	T22/A	T22/B	T22/C
CEMENT 1	166	166	166	0	0	0
CEMENT 2	0	0	0	150	150	150
AKTIVÁTOR 1	150	150	150	168	168	168
PR33C	455	130	65	436	125	63
PR 33H	585	0	0	561	0	0
PR 1-2	195	0	0	187	0	0
ST 56	0	1040	1040	0	998	998
MT 08	65	130	195	63	125	187
Voda	50	50	50	0	0	0

Tabulka 7: Složení geopolymerních směsí ME3 a MCLi vyvinutých v rámci diplomové práce na FCH VUT v Brně.⁵⁸

	ME3/A	ME3/B	ME3/C	MCLi/A	MCLi/B	MCLi/C
Metakaolin	120	120	120	120	120	120
Vodní sklo Na⁺ (pevné)	2	2	2	0	0	0
LiOH (50% roztok)	0	0	0	60	60	60
Vodní sklo Li⁺	0	0	0	20	20	20
bentonit	100	100	100	0	0	0
PR33C	440	126	62	467	133	67
PR 33H	566	0	0	600	0	0
PR 1-2	188	0	0	200	0	0
ST 56	0	1006	1006	0	1066	1066
MT 08	62	126	188	67	133	200
Voda	205	200	254	110	128	200

Pozn.: Rozpustnost LiOH je 12,8 g ve 100 g vody, tzn. že do směsi byl dodáván jako přesycený roztok. Kap. 2.3.2.

Tabulka 8: Složení geopolymerních směsí K vyvinutých na FCH VUT v Brně.⁵⁹

	K/A	K/B	K/C
CEMENT 3a	122	122	122
AKTIVÁTOR 2	154	154	154
CEMENT 3b	100	100	100
PR33C	597	170	85
PR 33H	768	0	0
PR 1-2	256	0	0
ST 56	0	1364	1364
MT 08	85	170	256
Voda	100	150	78

3.4 Příprava zkušebních tělísek

Fyzikálně-mechanické vlastnosti geopolymerních směsí byly hodnoceny na zkušebních vzorcích připravených formováním do normovaných forem.⁶⁰ Celkem byly připraveny tři typy vzorků:

- hranoly 20x20x100 mm
- hranoly 40x40x160 mm
- klíny 140x25x45 mm

Zpracovatelské a uživatelské vlastnosti, které jsou důležité při praktickém použití umělého kamene v restaurování, byly posuzovány na vzorcích připravených dusáním do silikonových forem se sádrovým kádlobem různé složitosti a velikosti.

3.4.1 Příprava hranolů

Stěny normované formy pro přípravu zkušebních hranolů byly nejprve ošetřeny silikonovým separátorem CHRYSO DEM OLEO 50, který zabraňuje interakci zkušební malty s povrchem formy v průběhu procesu tuhnutí a zajišťuje bezproblémové odformování. Zkušební směs byla postupně přisypávána do formy a průběžně dusána dřevěným nebo kovovým dusátkem. Vrchní strana zkušebních tělísek ve formě byla pomocí špachtle uhlazena do roviny. Zkušební hranoly byly odformovány po 24 hodinách. Jejich tvrdnutí probíhalo při laboratorních podmínkách (teplota 21 °C, 50-60 % RH) po dobu 28 dní bez dalšího vlhčení nebo zpomalování vysychání zakrytím fólií. Od každé směsi byly připraveny vždy tři zkušební hranoly.

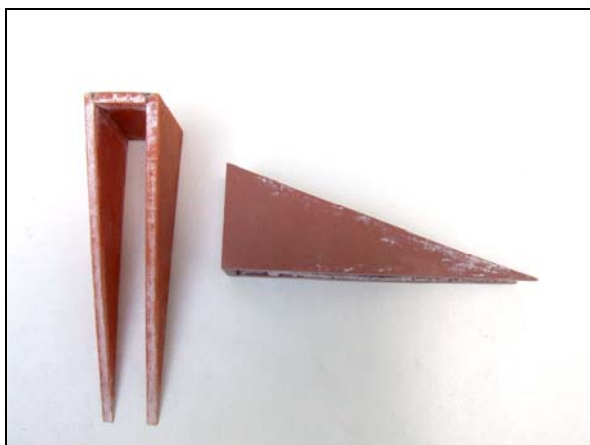


Obrázek 2: Formy pro přípravu zkušebních hranolů s rozměry 20x20x100 mm a 40x40x160 mm.

3.4.2 Příprava klínů

Ideální tloušťka výdusku, jeho chování při dusání a během formování byla pozorována na zkušebních vzorcích ve tvaru klínu. Klín umožňuje pozorovat chování materiálu plynule v různých tloušťkách od 0 do 45 mm při síle klínu 25 mm.

Formy zhotovené z novoduru byly vyplněny směsí umělých kamenů a ihned odformovány. Odformovaná tělíska zřála uložena volně při laboratorních podmínkách za stejných podmínek jako zkušební vzorky ve tvaru hranolů. Pro tato pozorování byly zhotoveny tři klíny od každé směsi.



Obrázek 3: Forma pro dusání klínů o rozměrech 140x25x45 mm.

3.4.3 Příprava uměleckořemeslných předmětů

Do silikonových forem byly dusány drobné umělecko-řemeslné předměty. Použity byly formy se silikonovým pláštěm a sádrovým kadlubem (u složitějších tvarů s použitím klínů, jak je běžné v restaurátorské praxi) a to ve tvaru konzol, květinový reliéf, nízký pásový reliéf. Na závěr byla zhotovena objemnější figurální plastika.

Cílem bylo ohodnotit zpracovatelské a uživatelské vlastnosti z pohledu restaurátora, tj. u směsí byla zkoumána zpracovatelnost čerstvých směsí, plasticita, doba zpracovatelnosti a minimální doba potřebná pro odformování. Subjektivně byla hodnocena pevnost směsí a odolnost tlakům při odformování.

3.5 Použité metody

Směsi byly během přípravy podrobeny studiu následujících vlastností:

- Měření plasticity připravených směsí
- Studium chování směsí během přípravy a formování
- Kinetika vytvrzovací reakce

U vzorků vytvrdlých směsí (28 dní při laboratorních podmínkách) byly měřeny:

- na hranolech 20x20x100 mm:

- Měření pevnosti v tahu za ohybu
- Stanovení pevnosti v tlaku
- Stanovení obsahu kationů metodou iontové chromatografie
- Stanovení rychlosti kapilárního vztlínání
- Schopnost tvorby výkvětů

na klínech o rozměrech 140x25x45 mm:

- objemová stálost

3.5.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena dle EN ČSN 197-1 po 28 dnech zrání při laboratorních podmínkách na zkušebních vzorcích ve tvaru hranolu o rozměrech 20x20x100 mm.

Postup:

Měření bylo provedeno na Michaelisově přístroji s brokovou zátěží, kdy se měří celkové zatížení zjištěné zvážením zátěže na střed hranolu, které vede k jeho destrukci. Zkušební vzorek se vkládá do přístroje na opěrné válce, které jsou umístěny ve stejné vzdálenosti od středu vzorku. Výsledná pevnost v tahu za ohybu byla vypočítána ze vztahu:

$$\sigma_{p0} = 7,35 \cdot m_Z$$

kde σ_{p0} [MPa] je pevnost v ohybu

m_Z [kg] je hmotnost nádoby s broky vynaložená na zlomení tělesa

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena jako aritmetický průměr vypočítaný ze tří hodnot. Pro srovnání pevnostních charakteristik byly v literatuře nalezeny hodnoty pevnosti v tahu za ohybu pro tři srovnávací přírodní horniny, které jsou uvedeny v kapitole...



Obrázek 4: Michaelisův přístroj s brokovou zátěží pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu, detail.

3.5.2 Stanovení pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku byla stanovena dle EN ČSN 197-1 po 28 dnech zrání při laboratorních podmínkách na zkušebních vzorcích ve tvaru hranolu o rozměrech 20x20x100 mm.

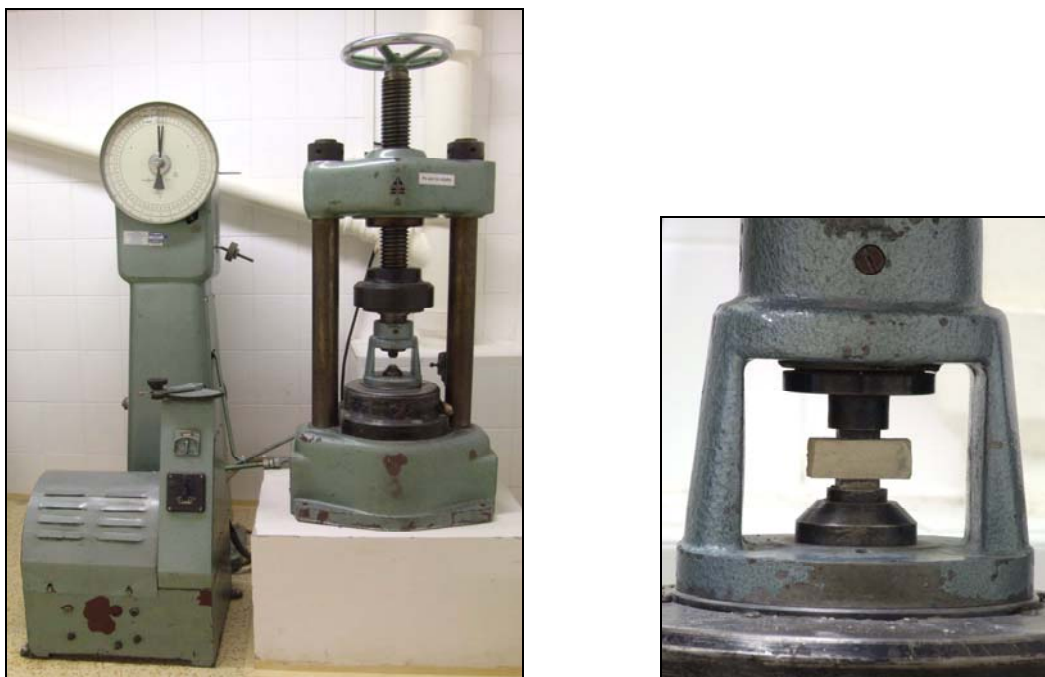
Postup:

Zkušební hranol, u něhož byla stanovena pevnost v tahu za ohybu, byl vložen bočními plochami mezi destičky lisu. Po kontrole uložení a nastavení plošek lisu byly vzorky hranolů zatěžovány v tlaku. Manuálně řízené zatížení vzorku bylo plynulé (nelze určit rychlost zatížení). Měření bylo ukončeno při destrukci vzorků, ne však dříve než po deseti sekundách po kritickém zatížení. Výsledná pevnost v tlaku byla vypočítána ze vztahu:

$$\sigma_{Pd} = 2,5 \cdot F$$

kde σ_{Pd} [MPa] je pevnost v tlaku

F [kN] je síla nutná k porušení zkušebního vzorku



Obrázek 5: Přístroj pro měření pevnosti v tlaku, detail lisovací hlavy.

Hodnoty pevností v tlaku byly stanoveny aritmetickým průměrem pevnostních hodnot zjištěných na třech zkušebních hranolech.

Pro porovnání pevnostních hodnot směsí s přírodními horninami byly z literatury převzaty hodnoty pevnosti v tlaku přírodních hornin.⁶²

3.5.3 Isoperibolická kalorimetrie

Kalorimetrie obecně studuje tepelné procesy v soustavách. Kalorimetr umožňuje sledovat teplotní změny při probíhajících chemických reakcích u roztoků, past nebo směsí v závislosti na čase. Využívá se ke sledování průběhu hydratace cementů a jiných maltovin ve směsích různého složení. Měření bývají nejčastěji prováděna při konstantní laboratorní teplotě. Kalorimetrická měření poskytují dobrou vypovídající hodnotu o procesech při hydrataci hydraulicky aktivních látek. Měření průběhu uvolňování hydratačního tepla cementových past umožňuje orientačně počátek, konec a průběh doby tuhnutí dané maltoviny.

Postup:

Do reakčních nádobek z pěnového polystyrenu o objemu 200 ml bylo odváženo 300 g směsi. Směs byla zhutněna poklepem nádoby a poté byla umístěna do termoizolačního obalu. Aby byly maximálně eliminovány okolní vlivy během měření, byl termoizolační obal

uzavřen polystyrenovým víčkem. Do takto připravené směsi bylo zasunuto teplotní čidlo a průběh hydratace byl v sekundových intervalech zapisován počítačem.

Průběh hydratace byl sledován u všech typů pojivových systémů imitujících mšenský pískovec. Výsledkem měření byla časová závislost změny teploty zaznamenaná v průběhu vytvrzování směsí.



Obrázek 6: Vícemístný isoperibolický kalorimetr, detail termoizolačního obalu.

3.5.4 Stanovení kationů metodou iontové chromatografie

Iontově výměnná chromatografie se používá pro separaci složitých směsí kationtů a aniontů. O separaci rozhodují různě velké elektrostatické přitažlivé síly mezi funkčními skupinami stacionární fáze (iontoměníč) a ionty vzorku. Dělení je založeno na principu iontové výměny iontoměníče nebo kationtoměníče na bázi porézního silikagelu omezené kapacity nebo styrendivinylní-benzenového kopolymeru. Ionty jsou postupně detekovány při východu z kolony na základě změn v iontové vodivosti vodivostním detektorem nebo spektrofotometricky po postkolonové reakci s vhodným činidlem.⁶³

Postup:

Ze zkušebních tělísek směsí byl vytvořen extrakt vzorků v destilované vodě, který byl dodán k analýze. Stanovení kationtů provedla firma WATREX Praha na koloně ALLTECH Cation I, II, o rozměrech 100x4,5 mm kde mobilní fázi tvořila kys. pikrová a kys. citronová s vodivostní detekcí SHODEX CD-5 range 0,01 uS polarity $-$.

3.5.5 Stanovení kapilárního vztlínání

Zkouška kapilárního vztlínání vody vzorky byla provedena s cílem ohodnotit kapilární aktivitu připravených směsí, které byly následně porovnány s hodnotami naměřenými u přírodní hornin.

Postup:

Zkušební hranol o rozměrech 4x4x16 cm byl ponořen do destilované vody v Petriho misce tak, aby výška hladiny dosahovala 1 cm od základny hranolu. Následně byl měřen čas, za který byl vzorek schopen nasáknout vodu do výšky 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15 cm. Výška, do které voda vyvzlínala, byla odečítána jako průměrná hodnota výšky nejnižšího a nejvyššího místa zavlhčení.



Obrázek 7: Zkušební hranol v Petriho misce připravený pro měření kapilárního vztlínání.

3.5.6 Měření plasticity připravených směsí měřením smykové pevnosti

Plasticita byla měřena metodou smykové pevnosti na improvizovaném přístroji publikovaného W. Domaslowskim⁶⁴ Přístroj pro tato měření tvoří dvě na sobě nezávislé PP desky o rozměrech 10x10 cm a tloušťce 2 cm. Oběma deskami prochází kruhový otvor o průměru 5 cm. Spodní deska je pevně připevněna k podložce, horní deska je volná umožňující kontinuální posun v závislosti na zvětšujícím se zatížení.

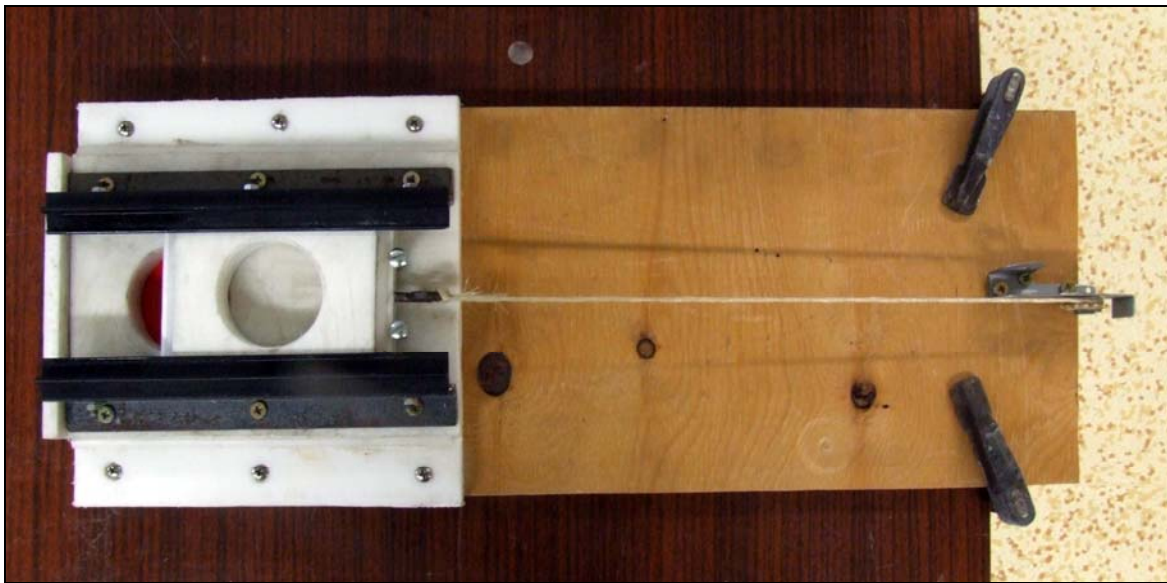
Postup:

Při měření plasticity byla měřená směs vměstnána do protilehle situovaných otvorů a horní destička byla rovnoměrně zatěžována, dokud nedošlo k jejímu posunu. Výsledná pevnost ve smyku byla vypočítána ze vztahu:

$$G = m \cdot g \quad G \text{ [N]} = \text{gravitační síla}$$
$$m \text{ [g]} = \text{hmotnost závaží vynaložená na přerušeni kohezních sil}$$
$$g \text{ [ms}^{-2}\text{]} = \text{gravitační zrychlení } 9,81 \text{ ms}^{-2}$$

$$\sigma = \frac{G}{S} \quad \sigma \text{ [MPa]} = \text{pevnost}$$
$$S \text{ [mm}^2\text{]} = \text{plocha}$$

Výsledná hodnota byla získána aritmetickým průměrem vypočítaným jako průměr ze tří měření.



Obrázek 8: Improvizovaný přístroj pro měření pevnosti ve smyku podle W. Domaslowského.

3.5.7 Pozorování tvorby výkvětů

Cílem pozorování bylo zjistit přítomnost vodorozpustných solí v jednotlivých směsích a jejich schopnost tvořit výkvěty. Tvorba výkvětů byla pozorována na zkušebních hranolech o rozměrech 4x4x16 cm.

Postup:

Zkušební hranoly byly spodní částí umístěny do nádoby s destilovanou vodou, která postupně vzlínala hranolem. Aby se zabránilo odparu vody z nádoby, byla nádoba ve spodní části uzavřena. Vzorky byly po dobu deseti dnů dotovány destilovanou vodou, kterou průběžně v horních částech vzorků odpařovaly. Po deseti dnech byly ponechány pozvolnému vyschnutí. Na suchých vzorcích byla pozorována tvorba a charakter výkvětů vodorozpustných solí.

3.5.8 Sledování zpracovatelských vlastností připravených směsí

Kromě fyzikálně-mechanických vlastností byly u testovaných směsí hodnoceny zpracovatelské a uživatelské vlastnosti, které mají význam pro případného uživatele zkoumaných směsí v praxi.

Sledovány byly tyto vlastnosti:

- Složitost přípravy směsí – hodnotí se především počet jednotlivých složek směsí, zda lze směs míchat ručně nebo pouze přístrojem s vysokými otáčkami, případně jaké množství směsi lze namíchat najednou.
- Čas přípravy směsí – doba, po kterou trvá namíchání směsi včetně navážení surovin než ji je možné formovat
- Chování směsí během aplikace do forem – pozoruje schopnost směsi vyplnit formu, tvorbu rozhraní mezi jednotlivými dávkami směsi, výskyt prasklin v důsledku nárazů dusání, ulpívání směsi na nástrojích apod.
- Chování směsí během odformování – hodnotí se, zda lze směsi odformovat, aniž by došlo k destrukci tvaru, olámaní hran. Popisuje se schopnost kopírování povrchu formy.

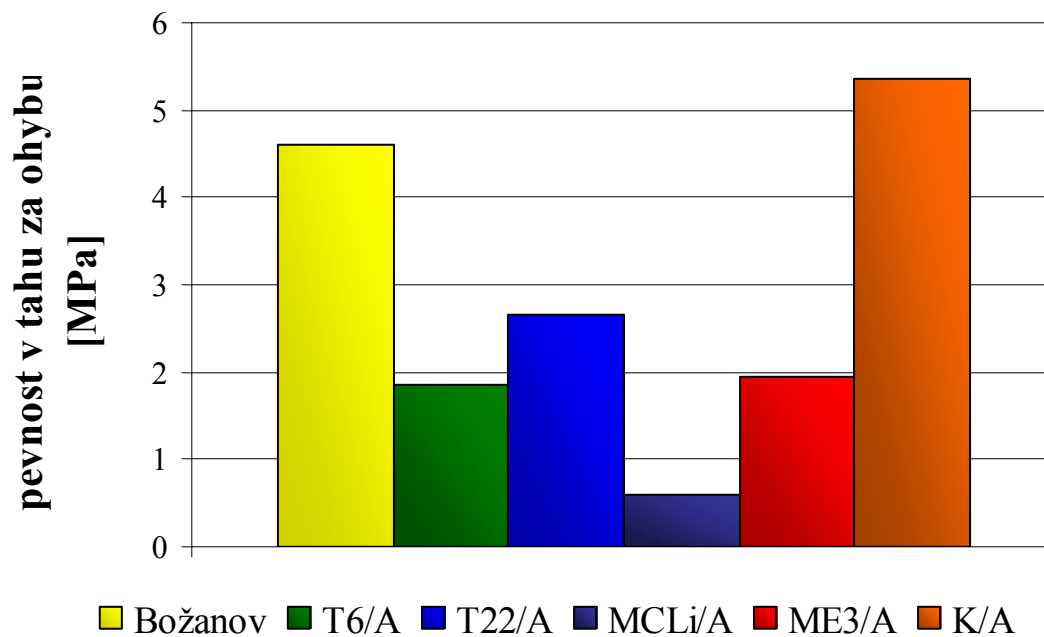
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky stanovení pevnosti v tahu za ohybu

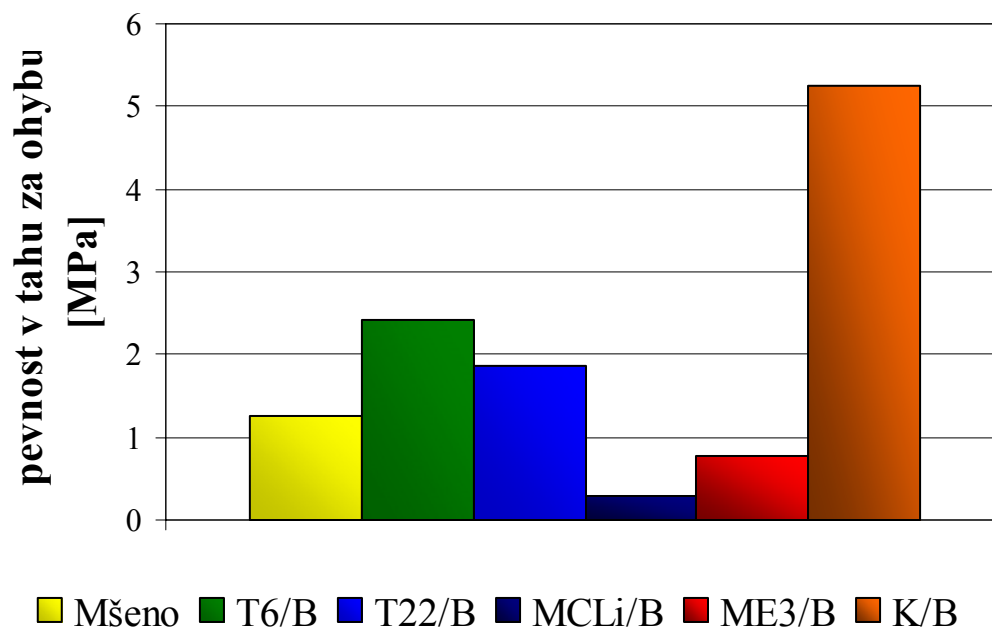
Vypočítané hodnoty pevnosti v tahu za ohybu jsou uvedeny v tabulce 9 a graficky znázorněny na obrázcích 9-11. Pro porovnání jsou v tabulce uvedeny i pevnosti v tahu za ohybu přírodních hornin.⁶⁵

Tabulka 9: Pevnost v tahu za ohybu testovaných směsí a přírodních hornin.

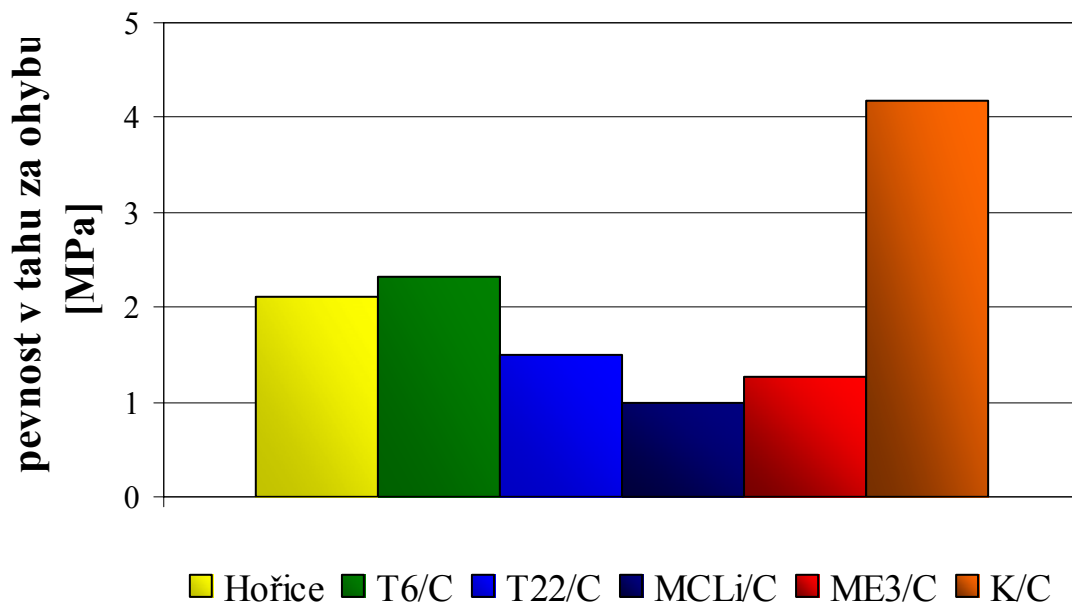
	max. [MPa]	min. [MPa]	průměr [MPa]
T6/A	2,13	1,58	1,86
T6/B	2,54	2,28	2,41
T6/C	2,76	1,65	2,23
T22/A	2,90	2,32	2,66
T22/B	1,95	1,76	1,86
T22/C	1,54	1,47	1,49
MCLi/A	1,18	0,29	0,59
MCLi/B	0,29	0,29	0,29
MCLi/C	0,99	0,00	0,99
ME3/A	4,78	0,29	1,95
ME3/B	0,92	0,66	0,77
ME3/C	1,43	1,10	1,27
K/A	6,54	4,01	5,37
K/B	5,70	4,78	5,26
K/C	5,62	3,34	4,18
Božanov	-	-	4,60
Mšeno	-	-	1,25
Hořice	-	-	2,10



Obrázek 9: Pevnost v tahu za ohybu geopolymerních směsí imitujících božanovský pískovec.



Obrázek 10: Pevnost v tahu za ohybu geopolymerních směsí imitujících mšenský pískovec.



Obrázek 11: Pevnost v tahu za ohybu u geopolymerních směsí imitujících hořický pískovec.

Z naměřených hodnot vyplývá, že všechny směsi imitující božanovský pískovec mají výrazně nižší pevnosti než přírodní kámen. Výjimku tvoří směs K/A, která vykazuje mírně vyšší pevnost než přírodní kámen. Ostatní směsi jsou výrazně méně pevné s hodnotami pevností klesající v pořadí T22/A, ME3/A, T6/A až po nejméně pevnou MCLi/A.

Směsi MCLi/B a ME3/B imitující pískovec z lokality Mšené Lázně vykázaly nižší pevnost než přírodní hornina. Směsi T6/B a T22/B přesáhly pevnost přírodní horniny jen mírně, kdežto pevnost směsi K/A je několikanásobně vyšší.

V případě směsí napodobujících hořický pískovec z lokality Podhorní Újezd se přírodní hornině velmi blížila směs T6/C, která je jen mírně pevnější. Požadovanou pevnost výrazně přesahuje opět směs K/C. Ostatní směsi, T22/C, ME3/C a MCLi/C, vykazují pevnosti nižší než 2 MPa.

Při srovnání pevností jednotlivých směsí stejné báze s rozličným plnivem lze vysledovat, že obecně ideálnější granulometrická křivka ve vztahu k pevnosti je u hořického pískovce. Směsi s granulometrií božanovského pískovce jsou nepatrně pevnější než směsi imitující mšenský pískovec.

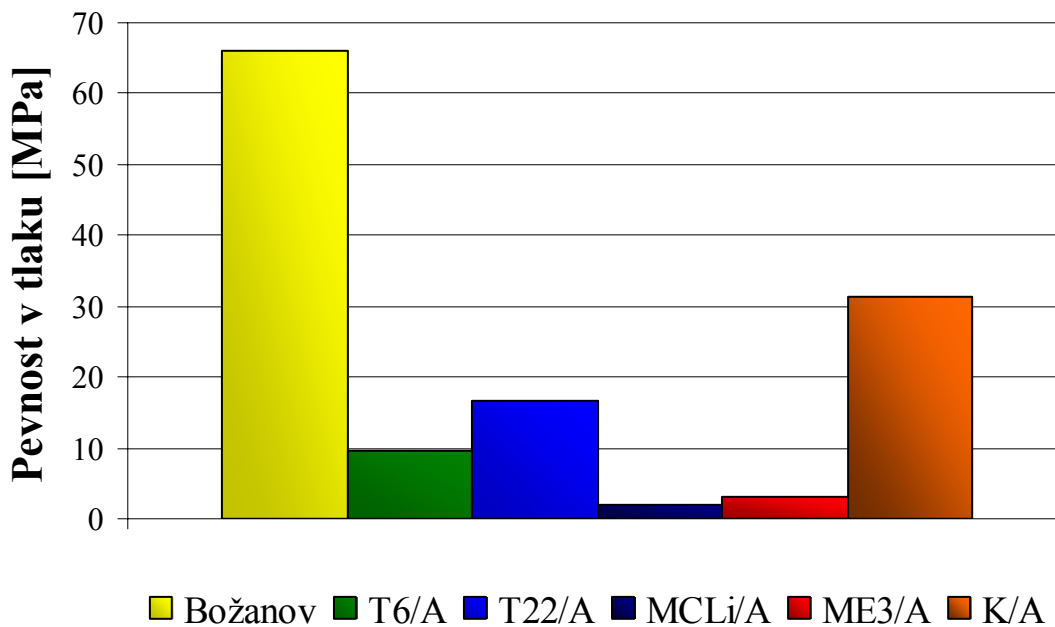
S ohledem na využití směsí v restaurování není mírně nižší pevnost oproti doplňovanému či nahrazovanému kameni překážkou. Nepatrně nižší pevnost není závadou ani u kopií prvků a drobných objektů, ale preferována je pevnost vyšší vzhledem k předpokládané delší životnosti.

4.2 Výsledky stanovení pevnosti v tlaku

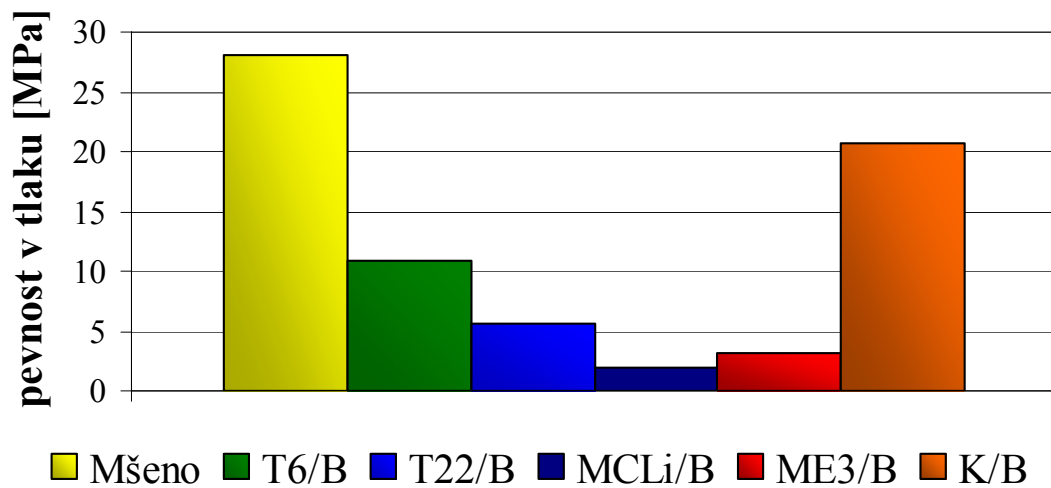
Vypočítané hodnoty pevnosti v tlaku jsou uvedeny v tab. 10, jejich grafické znázornění je prezentováno na obrázcích 12-14. Pro porovnání jsou v tabulce uvedeny i pevnosti v tlaku přírodních hornin.⁶⁶

Tabulka 10: Pevnost v tlaku testovaných směsí a přírodních hornin.

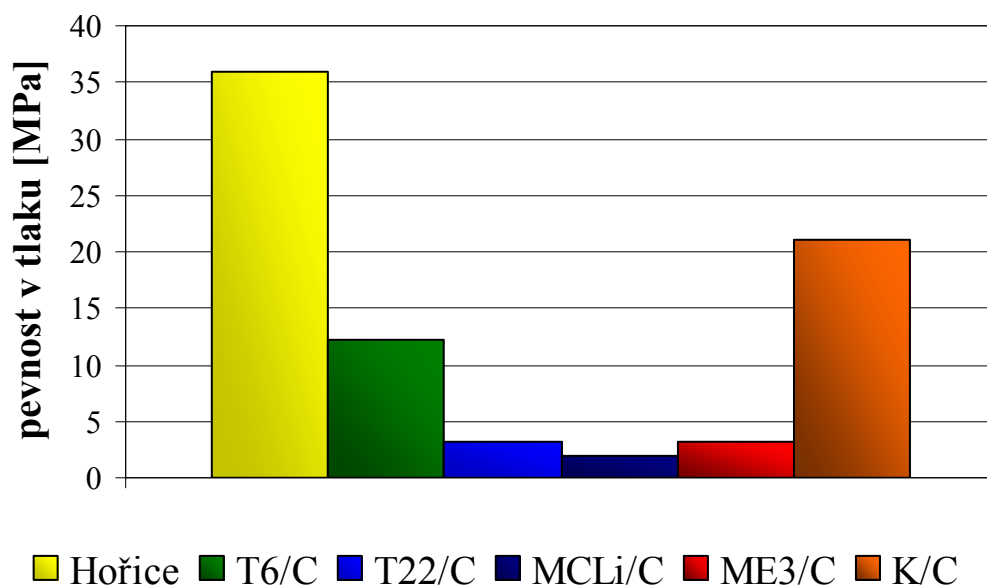
	max.	min.	průměr
T6/A	10,62	8,75	9,58
T6/B	11,25	10,63	10,94
T6/C	14,37	10,00	12,29
T22/A	17,50	15,00	16,67
T22/B	5,62	5,62	5,63
T22/C	3,75	2,50	3,13
MCLi/A	1,87	1,87	1,88
MCLi/B	1,87	1,87	1,88
MCLi/C	1,87	1,87	1,88
ME3/A	1,87	1,87	1,88
ME3/B	1,87	1,87	1,88
ME3/C	3,12	3,12	3,13
K/A	33,12	28,12	31,25
K/B	25,00	12,50	20,63
K/C	23,12	16,87	21,04
Božanov	-	-	66,00
Mšeno	-	-	28,00
Hořice	-	-	36,00



Obrázek 12: Pevnost v tlaku směsí imitujících božanovský pískovec.



Obrázek 13: Pevnost v tlaku směsí imitujících mšenský pískovec.



Obrázek 14: Pevnost v tlaku u směsí imitujících hořický pískovec.

Pevnosti v tlaku přírodních hornin jsou výrazně vyšší než u směsí umělých kamenů. Žádná ze směsí nepřesáhla pevnost imitované přírodní horniny. Jako nejpevnější z testovaných směsí lze jednoznačně označit směsi na bázi K, za ní následují T/6 a T/22. Nejvíce se umělé kameny přiblížily přírodní předloze v sérii imitující pískovec z lokality Mšené Lázně.

Nejpevnější z připravených směsí byla směs K/A, která u božanovského i hořického pískovce dosahovala přibližně poloviční pevnosti ve srovnání s přírodní horninou. Další nejpevnější směsi jsou T22/A, T6/A a výrazně nejméně pevné byly směsi ME3/A a MCLi/A.

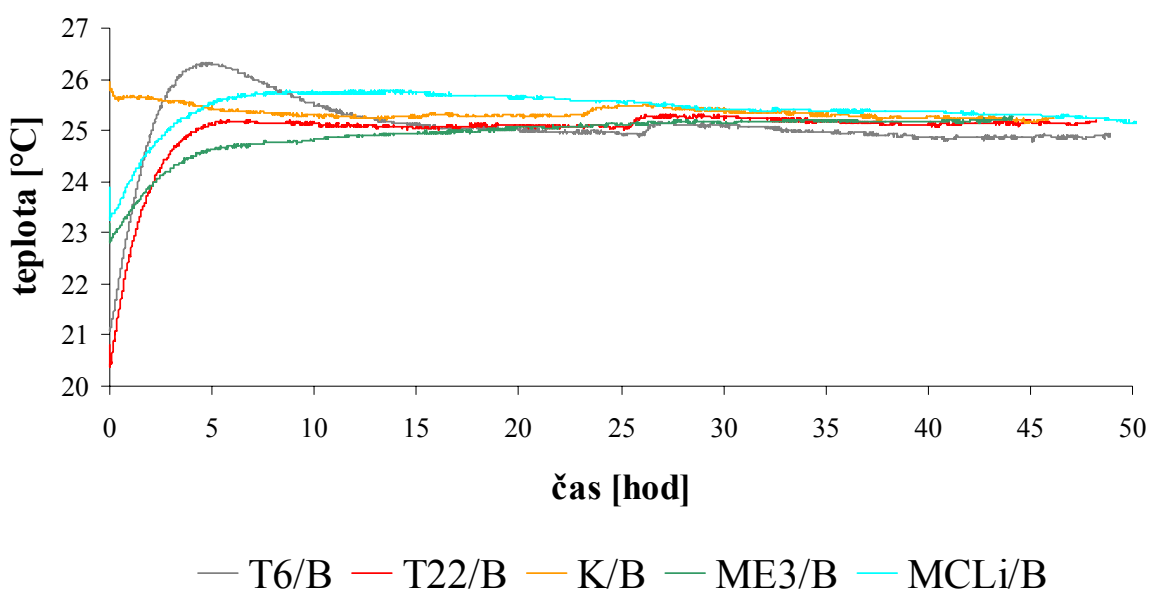
U směsí imitujících mšenský pískovec se požadovaným hodnotám opět nejvíce přiblížila směs K/B. Se značným odstupem následovaly směsi T22/B a T6/B. Nejnižší pevnost v obdobných hodnotách byla naměřena u směsí ME3/B a MCLi/B.

4.3 Výsledky pozorování tuhnutí v závislosti na čase

V tabulce 11 a na obrázku 15 jsou uvedeny teplotní změny zaznamenané v průběhu vytvrzování geopolymerních směsí. Teplotní změny byly zaznamenány od počátku namíchání směsí a byly sledovány po dobu dvou dnů; tj. T_{\min} označuje teplotu po vložení směsi do kalorimetru (neodpovídá počáteční teplotě směsi před smícháním), T_{\max} je maximální teplota dosažená v průběhu zrání směsí. ΔT označuje rozdíl minimální a maximální hodnoty naměřené v kalorimetru v průběhu zrání směsí. Vzhledem k rozdílné reaktivitě jednotlivých směsí docházelo v některých případech k nárůstu teplot již během míchání, proto výchozí teplotní minima vykazují rozdílné hodnoty.

Tabulka 11: Teplotní změny v průběhu zrání geopolymerních směsí.

	T_{\max} [°C]	T_{\min} [°C]	ΔT [°C]
T6	26,33	21,09	5,24
T22	25,3	20,38	4,93
K	25,95	25,14	0,81
ME3	25,27	22,82	2,45
MCLi	25,80	23,24	2,56



Obrázek 15: Teplotní změny v průběhu tuhnutí geopolymerních pojiv.

Z křivek časové závislosti změny teploty je zřejmé, že k nárůstu teploty dochází u všech směsí ihned po zamíchání směsí a maximum dosahuje po pěti až deseti hodinách tuhnutí. Výrazné rozdíly v hodnotě T_{\min} (výrazně patrné u směsi K) ukazují, že k uvolnění reakčního tepla došlo pravděpodobně již během míchání a při měření teploty po vložení do kalorimetru

docházelo u této směsi již pouze k poklesu teploty. Tento výsledek potvrzuje všeobecně vysokou reaktivitu této směsi, která se potvrdila i na vysokých hodnotách naměřených pevností. U ostatních směsí byla reaktivita směsí ohodnocena na základě ΔT ; nejvyšší 5,24 °C, byla zjištěna u směsi T6, nejnižší u směsí ME3 a MCLi (obě shodně cca 2,5 °C) odpovídající nižším pevnostem směsí s těmito typy pojiv (viz. Kap. 4.1, 4.2).

4.4 Výsledky stanovení kationů metodou iontové chromatografie

Cílem měření bylo stanovit koncentraci vodorozpustných solí, které zůstávají po vytvrzení geopolymerních směsí ve vzorcích a mohou při případném praktickém použití směsí způsobovat závažné korozní problémy. Koncentrace vodorozpustných solí byla stanovena u sady vzorků B, na základě stanovení obsahu kationů; množství a typ kationu jsou uvedeny v následující tabulce (Tab.12). U vzorku aktivovaného lithným aktivátorem MCLi nebyla analýza z technických důvodů provedena.

Tabulka 12: Koncentrace kationů stanovených z extraktů vzorků geopolymerních směsí v destilované vodě.

Vzorek	Na ⁺ [hm %]	NH ₄ ⁺ [hm %]	K ⁺ [hm %]	Ca ²⁺ [hm %]	Mg ²⁺ [hm %]
T6/B	0,02	0	0,4	0	0
T22/B	0,03	0	0,7	0	0
ME3/B	0,02	0	0,02	0	0
K/B	0,02	0	1,2	0	0

U všech zkoumaných směsí byla prokázána přítomnost solí obsahujících sodné a draselné kationy. Zdrojem alkalických solí je použitý alkalický aktivátor; největší koncentrace draselných iontů byla zaznamenána u směsi K, která byla aktivována hydroxidem draselným. I ostatní směsi, T6 a T22, pravděpodobně obsahovaly jako aktivátor alkalický roztok obsahující draslík.

Tabulka 13: Koncentrace vodorozpustných solí – síranů (SO₄²⁻) a chloridů (Cl⁻) alkalických kovů v hm.%.

Vzorek	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	NaCl	KCl
T6/B	0,06	0,89	0,05	0,76
T22/B	0,09	1,56	0,08	1,34
ME3/B	0,06	0,04	0,05	0,38
K/B	0,06	2,68	0,05	2,29

Uhličitany alkalických kovů jsou velmi nestabilní soli a v přítomnosti anionů silných minerálních kyselin velmi snadno reagují na odpovídající soli. V tabulce 13 je koncentrace kationů alkalických kovů přepočítána na dva typy solí, které se nejčastěji vyskytují na kamenných objektech a projevují se vysokým korozním účinkem – chloridy a sírany. Z výsledků je zřejmé, že všechny testované směsi mohou být při vystavení exteriérovým podmínkám zdrojem vysoké koncentrace vodorozpustných solí. Z tohoto hlediska je použití testovaných směsí v exteriéru značně omezené.

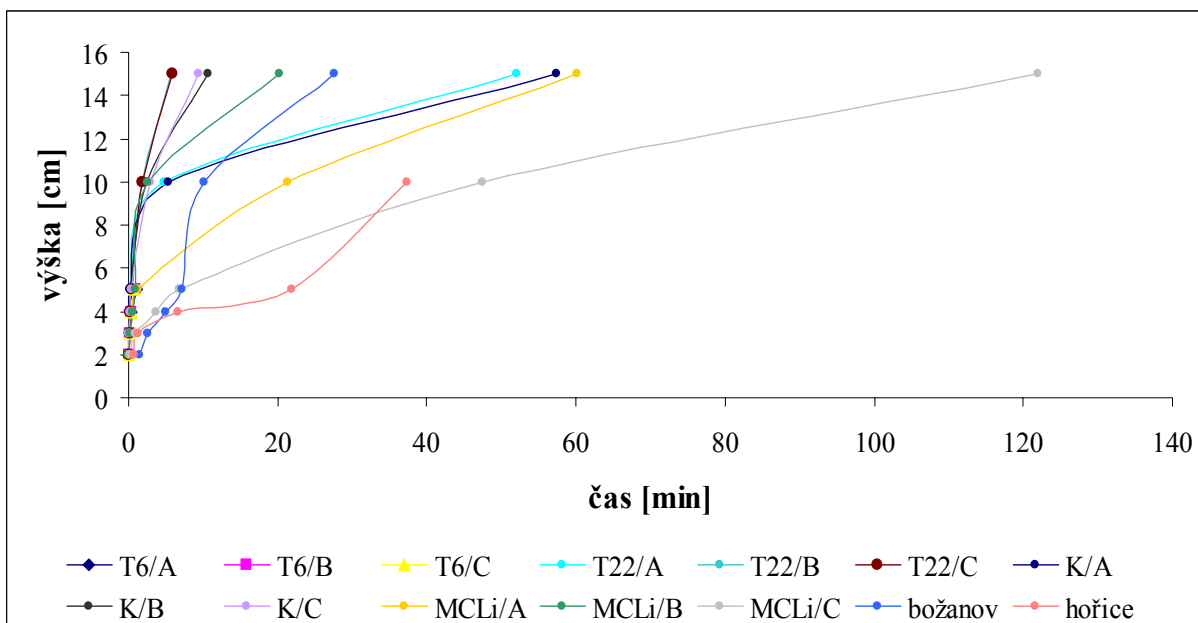
4.5 Výsledky stanovení kapilární vzlínivosti

V tabulce 14 je uveden čas, za který voda vyvzlínala do výšek 1-15 cm. Hodnoty jsou uvedeny v minutách. Pro srovnání kapilární aktivity byla zkouška paralelně provedena i na srovnávacích přírodních horninách. Kapilární vzlínání nebylo stanoveno u pískovce z lokality Mšené Lázně.

Tabulka 14: Kapilární vzlínání vody vzorky geopolymerních směsí a přírodních hornin.

výška [cm]	T6/A	T6/B	T6/C	T22/A	T22/B	T22/C	K/A	K/B	K/C
1									
2	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02
3	0,2	0,2	0,14	0,07	0,11	0,11	0,05	0,09	0,08
4	0,38	0,4	0,33	0,12	0,18	0,18	0,11	0,17	0,14
5	1,04	0,87	0,69	0,41	0,28	0,32	0,21	0,33	0,31
10				4,82	1,88	1,78	5,33	2,44	2,88
15				51,99	5,73	5,88	57,47	10,67	9,41

výška [cm]	MCLi/A	MCLi/B	MCLi/C	Božanov	Hořice
1					
2	0,07	0,05	0,14	1,55	0,69
3	0,25	0,20	0,88	2,51	1,37
4	0,53	0,47	3,75	4,95	6,58
5	1,23	1,00	6,79	7,25	21,83
10	21,42	2,52	47,38	10,09	37,43
15	60,07	20,17	122,03	27,53	



Obrázek 16: Kapilární vztlínání – časová závislost výšky vyvzlínané vody vzorky.

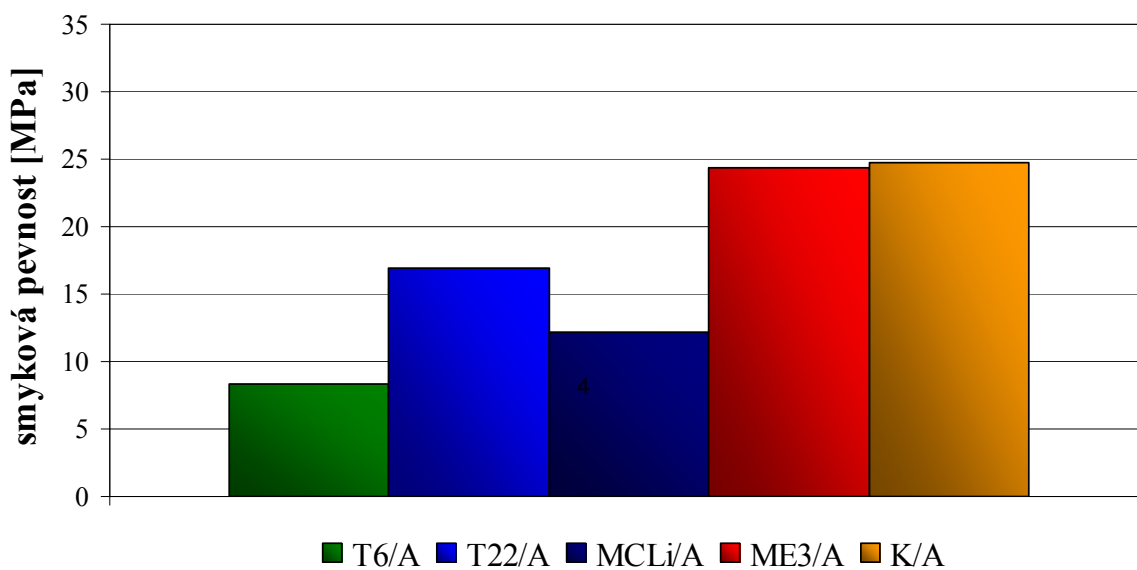
Všechny měřené vzorky vykázaly kapilární aktivitu srovnatelnou s přírodními horninami. Srovnáme-li kapilární vztlínavost směsí umělých hornin s kapilární aktivitou přírodních hornin, byla kapilární vztlínavost připravených směsí vždy zpočátku rychlejší než u přírodních hornin. Nejrychlejší čas vztlínání byl naměřen u vzorku T22/B, nejpomalejší kapilární aktivita byla zjištěna u vzorku MCLi/C. Souvislost rychlosti vztlínání s použitým pojivem či granulometrií plniva nebyla jednoznačně prokázána.

4.6 Výsledky měření plasticity (metodou měření pevnosti ve smyku)

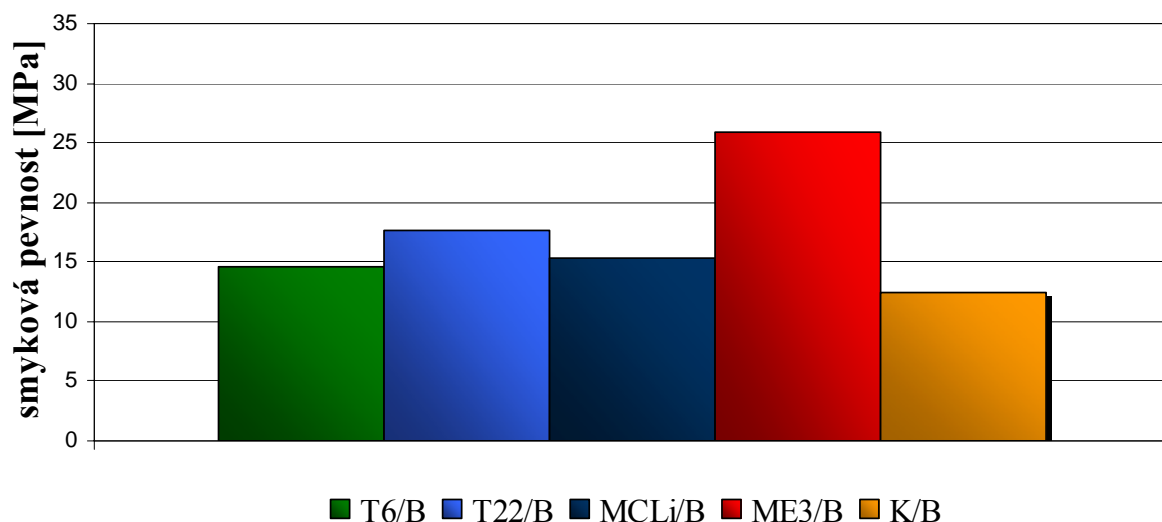
Hodnoty pevností ve smyku, které jsou mírou plasticity čerstvě připravených geopolymerních směsí, jsou uvedeny v tabulce 15 a na obrázcích 17-19. Měření bylo provedeno na čerstvě namíchaných směsích nadusáných do měřícího zařízení obdobným způsobem jako se dusá do forem uměleckých předmětů. Při maximální snaze o stejnou míru nadusání nelze vyloučit drobné odchylky ve zhutnění směsi u jednotlivých měření.

Tabulka 15: Hodnoty smykových pevností vyjadřujících plasticitu.

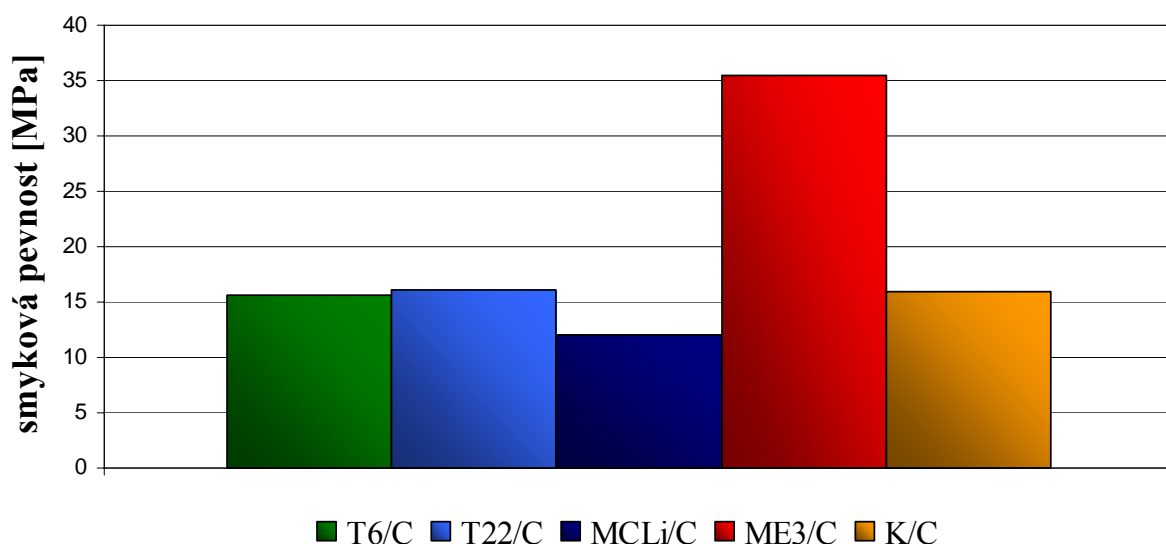
označení směsí	pevnost ve smyku [MPa]
T6/A	8,30
T6/B	14,58
T6/C	15,74
T22/A	16,89
T22/B	17,64
T22/C	16,07
MCLi/A	12,23
MCLi/B	15,39
MCLi/C	13,14
ME3/A	24,30
ME3/B	25,97
ME3/C	35,46
K/A	24,8
K/B	12,39
K/C	15,89



Obrázek 17: Smyková pevnost geopolymerních směsí imitujících božanovský pískovec.



Obrázek 18: Smyková pevnost geopolymerních směsí imitujících mšenský pískovec.



Obrázek 19: Smyková pevnost geopolymerních směsí imitujících hořický pískovec.

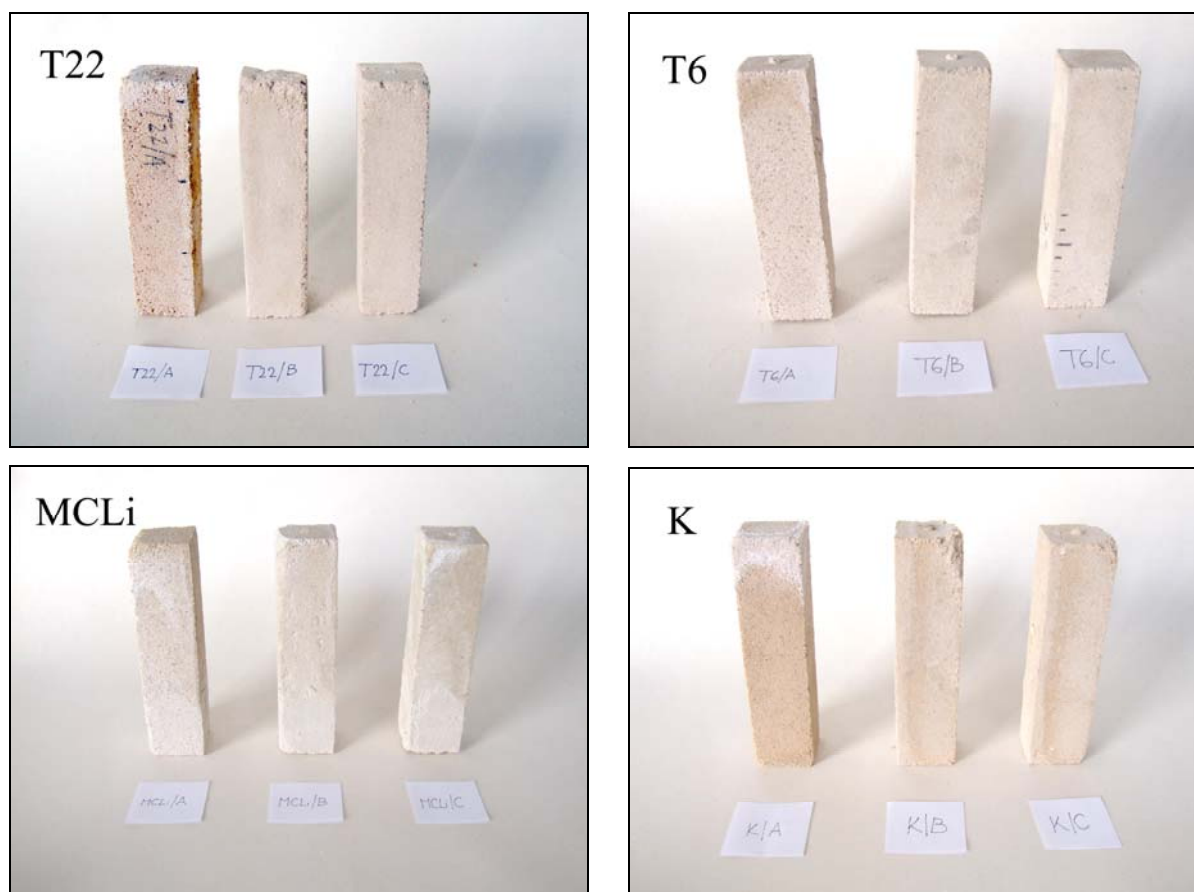
Všechny směsi se vyznačovaly vysokou plasticitou, která je důležitá při praktickém zpracování umělého kamene. Výrazně vyšší plasticita byla pozorována u směsi ME3, obsahujících bentonit, který pravděpodobně působil jako plastifikátor.

Na plasticitu směsí měl nepatrný vliv i typ použitého plniva – hrubozrnné plnivo imitující božanovský pískovec (A) u některých směsí snižovalo plasticitu směsí.

4.7 Výsledky pozorování tvorby výkvětů

Při zavlhčení vzorků geopolymérů dochází u vybraných směsí k tvorbě povrchových výkvětů solí. Eflorescence jsou lokalizovány v horní, odpařovací části hranolů. Vzhledem k použitým směsím se výkvěty nejvíce tvoří na vzorcích K a MCLi; drobné výkvěty byly též zaznamenány na vzorcích T6 a T22. (Obrázek 20)

Z provedeného pokusu je zřejmé, že na tvorbu výkvětů má vliv i granulometrie použitého plniva, která ovlivňuje kapilární aktivitu a porozitu směsí. Největší výskyt výkvětů vykazují směsi s plnivem imitující granulometrii božanovského pískovce (K/A). U některých vzorků nedošlo ke vzniku eflorescencí, patrné je však výrazné ztmavnutí horních částí hranolů, které lze připisovat změnám optických vlastností v důsledku vyplnění pórů solemi (MCLi/B a T6/(A-C)).



Obrázek 20: Tvorba výkvětů na vzorcích geopolymérů: T22 (A-C), T6 (A-C), MCLi (A-C), K (A-C)

Lze předpokládat, že soli, které se tvoří na povrchu hranolů jsou uhličitany alkalických kovů, které vznikají reakcí nezreagovaného aktivátoru a na uhličitán přeměněných alkálií.

4.8 Výsledky zpracovatelských vlastností připravovaných směsí

V této kapitole byly u všech připravených směsí hodnoceny čtyři základní parametry, které jsou důležité při praktickém použití geopolymerních směsí – složitost přípravy směsi, čas a náročnost jejich přípravy, chování během použití na různé aplikace, chování směsi po vytvrzení.

Obecně lze říci, že příprava geopolymerních směsí je ve srovnání s běžně používanými směsí umělých kamenů na bázi hydraulických a organických pojiv složitější. Složitost je dána především množstvím jednotlivých složek směsi, které často vyžadují samostatnou přípravu. Dále to je důraz na přesné dodržování poměru jednotlivých složek. Nepříznivá je rovněž i vysoká alkalita směsí dráždící pokožku při ručním zpracování. Uvedené vlastnosti jsou diskutovány pro jednotlivé směsi v následujících odstavcích.

T6

▪ Složitost přípravy směsí

Jednoduchá, nekomplikovaná příprava. Směs lze připravit velmi pohodlně stacionárním mixérem, ale i s použitím ručního míchadla. Největší testované množství míchané v jedné dávce činilo 30 kg. Míchání proběhlo ve stacionárním mixéru, směs se nezahřívala, netvořila hrudky a doba zpracovatelnosti se ve srovnání s mícháním malého množství nezměnila. Čas přípravy směsí

včetně přípravy jednotlivých složek: 25 – 30 min

▪ Chování směsí během aplikace do forem

Díky nízkému vodnímu součiniteli si směs zachovala sypký až mírně vlhký charakter. Do forem se dusala dobře a svojí konzistencí dovozovala dobré nadusání bez tvorby prasklin nebo viditelných předělů mezi jednotlivými dávkami směsi.

▪ Chování směsí během odformování.

Odformování z kovové formy separované silikonovým olejem bylo bez problémů. Jednoduché hranoly bylo možné snadno odformovat. U složitějších tvarů bylo odformování možné až po několika dnech v závislosti na velikosti předmětu.

T22

▪ Složitost přípravy směsí

Jednoduchá příprava. Směs lze připravit velmi pohodlně stacionárním mixérem. Největší testované množství míchané v jedné dávce činilo 30 kg. Míchání proběhlo ve stacionárním mixéru, směs se nezahřívala a doba zpracovatelnosti se ve srovnání s mícháním malého

množství nezměnila. Důležité je pořadí přidávaných frakcí písku a rychlost jejich míchání, aby nedošlo k tvorbě shluků pojiva nepromíchaného s plnivem. Nejdříve byl tedy smíchán CEMENT 2 s pískem MT 08, poté byl přidán aktivátor. Nakonec byly přidány hrubší frakce písku.

- Čas přípravy směsi

včetně přípravy jednotlivých složek: 30 min

- Chování směsi během aplikace do forem

Díky nízkému vodnímu součiniteli si směs zachovala sypký, mírně vlhký charakter. Do forem se dusala dobře a svojí konzistencí dovolovala dobré nadusání bez tvorby prasklin nebo viditelných předělů mezi jednotlivými dávkami směsi. Díky polosuchému charakteru bylo nutno směs dusat po malých množstvích.

- Chování směsi během odformování

Odformování této směsi bylo možné z jednoduchých forem po pěti dnech, u složitějších tvarů to bylo minimálně po sedmi. Při časném odformování docházelo k odrolování hran a konvexní modelace.

ME3

- Složitost přípravy směsi

Vzhledem k použití více složek a nutnosti jejich postupného míchání je tato směs složitější na přípravu. Přítomnost bentonitu způsobovala obtížné míchání ručním míchadlem, neboť bentonit zvyšoval plasticitu směsi.

- Čas přípravy směsi

včetně přípravy jednotlivých složek: 40-45 min

- Chování směsi během aplikace do forem

Směs je plastická, velmi dobře se dusá, zejména ve složitějších tvarech dovoluje díky své plasticitě předdusání některých komplikovaných partií formy.

- Chování směsi během odformování

Při odformování z jednoduchých kovových forem došlo k ulpívání povrchu hranolů na formě. (Forma byla separována silikonovým olejem. Je otázkou, zda by tento jev nebylo možné eliminovat volbou jiného separátoru). Ve formách ze silikonového kaučuku nedocházelo k ulpívání. Směs byla díky své nízké pevnosti u složitějších tvarů obtížně odformovatelná, docházelo k odrolování modelace, olámaní hran a rozpadů výdusků. Ze směsi nebylo možné zhotovit tenký reliéf ani drobný složitější tvar konzolky. (Obrázek 25)

Na místech, kde nebyl výdusek kryt stěnou formy, docházelo k tvorbě bílých výkvětů.

MCLi

- Složitost přípravy směsí

Mírně složitější příprava směsí díky množství ingrediencí, jejich navažování a malé rozpustnosti použitého aktivátoru. Vzhledem k dlouhé době přípravy je vhodnější míchání ve stacionárním mixéru.

- Čas přípravy směsí

včetně přípravy jednotlivých složek: 40 – 50 min. (problematicky je vymezitelná příprava hydroxidu lithného, který je omezeně rozpustný ve vodě, a přidává se jako přesycený roztok).

- Chování směsí během aplikace do forem

Směs se dusala pohodlně. Díky možnosti operativního snížení nebo zvýšení vodního součinitele bylo možné mírně upravovat konzistenci směsí dle aktuální potřeby.

- Chování směsí během odformování

Tyto směsí měly malou pevnost, díky které docházelo k odrolování hran výdusků jak v kovové formě, tak v silikonové. Bylo z nich možné zhotovit konzolky s drobnými defekty.

K

- Složitost přípravy směsí

Směs je poměrně snadno připravitelná. Komplikovaný je pouze přídavek cementu b, který musí být zamíchán od pomalých otáček až po velmi vysoké. Maximální množství míchané směsí je cca 10 kg. Při větších množstvích docházelo k uvolňování velkého množství tepla a předčasnému tuhnutí směsí. (Při míchání 30 kg směsí byla doba zpracovatelnosti cca 20 minut.)

- Čas přípravy směsí

Včetně přípravy jednotlivých složek: 35 – 45 min

- Chování směsí během aplikace do forem

Směs se vyznačuje mírnou lepivostí. Je velmi dobře dusatelná. Při dusání většího objemu směsí docházelo k vytlačování vody z výdusku.

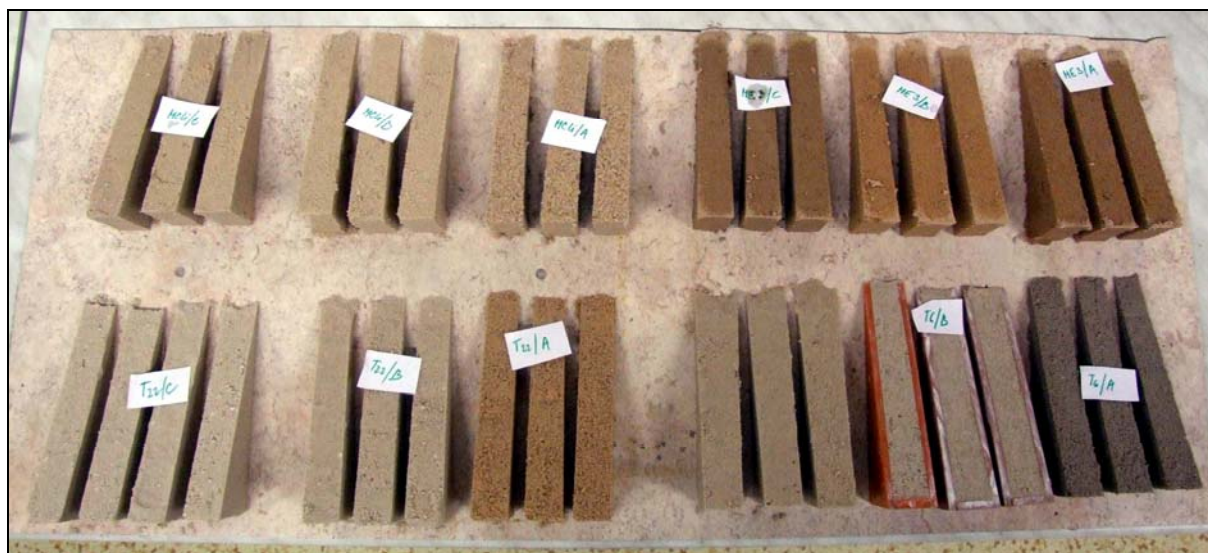
- Chování směsí během doformování

Ze směsí bylo možné zhotovit pouze drobné výdusky. U větších tvarů nebylo možné odformování ani po týdnu až deseti dnech.

4.8.1 Zkoumání ideální tloušťky výdusku

Všechny pozorované směsi bylo možné ihned odformovat a ponechat tuhnout a tvrdnout při laboratorních podmínkách. Výjimku tvořila směs T6/B, která pravděpodobně díky kombinaci nízkého vodního součinitele a použité granulometrii plniva se po odstranění formy drolila a nedovolovala okamžité odformování. Byla proto ponechána během tvrdnutí v klínových formách.

U žádné z pozorovaných směsí nedocházelo v průběhu tvrdnutí k tvorbě prasklin a viditelným deformacím tělísek. Klínové vzorky byly rozměrově stabilní ve všech zkoušených tloušťkách, tj. do maximální tloušťky klínu 4,5 cm.



Obrázek 21: Zkušební tělesa ve tvaru klínu pro pozorování objemových změn.

4.8.2 Formování jednoduchých uměleckořemeslných prvků

Studované směsi byly použity pro tvorbu různě členitých umělecko-řemeslných dekorací. Nejprve byly vzorky dusány do formy konzoly, ve kterých byly ponechány po dobu sedmi dnů a poté byly odformovány.

Nejlepší výdusky z hlediska koncových vlastností byly vytvořeny ze směsí T6, T22 a MCLi. U směsi MCLi docházelo na výdusku ve formě ze strany přístupné vzduchu k tvorbě bílých výkvětů. Směsi ME3 se díky nízké pevnosti během odformování rozpadly nebo došlo k odrolení hran konzolky. Směsi K v silikonové formě ztvrdly do hloubky cca 1–2 cm od povrchu přístupnému vzduchu. Vnitřní část výdusku neztvrdla a vytvořila vlhkou sypkou směs.



Obrázek 22: Konzolky zhotovené ze směsí T22/A, T22/B, T22/C.



Obrázek 23: Konzolky zhotovené ze směsí MCLi/A, MCLi/B, MCLi/C.



Obrázek 24: Konzolky zhotovené ze směsí MCLi/A, MCLi/B, MCLi/C před odformováním s patrnými výkvěty.



Obrázek 25: Konzolky zhotovené ze směsí ME3/A, ME3/B, ME3/C po neúspěšném odformování.

Směsi úspěšné při formování konzol byly dále formovány do formy nízkého reliéfu. Jednalo se o směsi T6, T22 a K. MCLi nebyla vybrána díky tvorbě výkvětů a ME3 vzhledem k malé pevnosti těžko odolávající odformování. Směsi K byly dále testovány vzhledem k naměřeným dobrým mechanickým vlastnostem a teoretické možnosti ztvrdnout v mělké formě. Nízký reliéf bylo možné dobře zhotovit ze směsi T6 a T22, a to s plnivem C granulometrií odpovídající hořickému pískovci. T22/C bylo možné odformovat až po sedmi dnech, dříve nebyla směs v celém objemu vytvrdlá. Směs K/B bylo možné odformovat rovněž po deseti dnech, ale přesto docházelo k odrolení modelace na místech situovaných nejhlouběji ve formě a tím méně přístupné vzduchu.



Obrázek 26: Nízký reliéf zhotovený ze směsi T6/C imitující hořický pískovec.



Obrázek 27: Nízký reliéf zhotovený ze směsi T22/C imitující hořícký pískovec.

Směsi T6/A, T6/B, T6/C a T22/C byly dusány do prostorově složitější formy drobné květiny. Obě směsi byly úspěšně aplikovány i odformovány opět ve stejných časech zrání.



Obrázek 28: Nízký reliéf zhotovený ze směsi K/C imitující hořícký pískovec. Na obrázku jsou dobře patrné defekty vzniklé při odformování.



Obrázek 29: Květina a konzolka zhotovené ze směsi T6/C imitující hořický pískovec.



Obrázek 30: Květiny zhotovené ze směsi T22/C imitující hořický pískovec.

Ze směsí T6/C, T22/C a K/B byly zhotoveny sochy o rozměrech 65x30x23 cm. Směs T/6 byla zaformována i odformována bez problémů po šesti dnech, dobře kopírovala povrch formy a odolávala tlakům během snímání formy. Podobně lze charakterizovat i směs T22/C, která však potřebovala delší dobu pro důkladné vyzrání umělého kamene ve formě. Byla ve formě ponechána o týden déle než směs T6/C. Po doformování se na soše se objevily drobné defekty ve formě malých suchých skvrn, jejichž povrch se sprašoval. Zdroj skvrn se nepodařilo objasnit. Nejproblematictější byla směs K/B, která se během míchání velmi zahřívala a tím i rychleji tuhla, proto bylo nutné směs míchat po malých dávkách, což výrazně prodlužovalo čas aplikace směsi do formy. Ani po čtrnácti dnech nedošlo ke ztvrdnutí směsi ve formě a při odformování se socha rozpadla. Během vysychání torza sochy vznikaly na povrchu drobné sprašující se výkvěty v barvě směsi.



Obrázek 31: Směs K/B. Detail povrchu poškozeného odformováním se vznikajícími výkvěty.



Obrázek 32: Silikonová forma se sádrovým kadlubem pro tvorbu kopie sochy.



Obrázek 33: Socha zhotovená ze směsi K/B imitující mšenský pískovec po neúspěšném odformování.



Obrázek 34: Socha zhotovená ze směsi T6/C imitující hořický pískovec.



Obrázek 35: Socha zhotovená ze směsi T22/C imitující hořický pískovec.

4.9 Přehled vybraných vlastností testovaných směsí.

Následující tabulka 16 shrnuje výsledky provedených pozorování na testovaných směsích pro jejich vzájemné porovnání.

Tabulka 16: Přehled vybraných vlastností testovaných směsí.

	složnost přípravy	čas přípravy [min]	chování při dusání	chování při odformování	defekty výdusků	pevnost v tahu za ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]	tvorba výkvětů	obsah vodorozpustných solí [%]	plasticita [MPa]
T6/A	1	25-30	3	1	1	1,86	9,58	+	-	8,30
T6/B	1	25-30	3	1	1	2,41	10,94	-	-	14,58
T6/C	1	25-30	3	1	1	2,23	12,29	-	-	15,74
T22/A	2	30	4	2	2	2,66	16,67	+	-	16,89
T22/B	2	30	4	2	2	1,86	5,63	-	-	17,64
T22/C	2	30	4	2	2	1,49	3,13	-	-	16,07
MCLi/A	5	40-50	1	5	3	0,59	1,88	+	-	12,23
MCLi/B	5	40-50	1	5	3	0,29	1,88	+	-	15,39
MCLi/C	5	40-50	1	5	3	0,99	1,88	+	-	13,14
ME3/A	3	40-45	2	3	5	1,95	1,88	0	-	24,30
ME3/B	3	40-45	2	3	5	0,77	1,88	0	-	25,97
ME3/C	3	40-45	2	3	5	1,27	3,13	0	-	35,46
K/A	4	35-45	5	4	4	5,37	31,25	+	-	24,80
K/B	4	35-45	5	4	4	5,26	20,63	-	-	12,39
K/C	4	35-45	5	4	4	4,18	21,04	-	-	15,89

Klasifikace měření:

1 -5: nejlepší - nejhorší vlastnosti studovaných směsí

+/-: označení přítomnosti/nepřítomnosti vodorozpustných solí a výkvětů

5 ZÁVĚR

Záměrem práce bylo vyzkoušet možnost použití směsí umělých pískovců na bázi geopolymerů pro přípravu kopií uměleckých a uměleckořemeslných prvků a jejich využití při obnově kamenných památek. V této práci bylo cílem zjistit vybrané vlastnosti připravených geopolymerních směsí, porovnat je s přírodními horninami a posoudit složitost přípravy směsí pro použití při tvorbě kopií v restaurátorské praxi.

Bylo otestováno pět geopolymerních poživ, které lze charakterizovat jako systémy obsahující dvě základní složky - alkalicky aktivovanou a aktivátor. Pojiva směsí byla převzata ze dvou výzkumných pracovišť. Z Výzkumného ústavu anorganických materiálů Ústí nad Labem to byla pojiva označená v práci jako T6 a T22 na bázi metakaolinu a alkalického aktivátoru obsahující K^+ . Druhá skupina poživ byla připravena na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně - MCLi, ME3 a K. Základem složkou pojiva byl metakaolin, jako alkalické aktivátory byly odzkoušeny různé alkalické roztoky – lithné vodní sklo a hydroxid lithný (MCLi), ME3 byla aktivována pevným sodným vodním sklem. Některé systémy poživ byly dále modifikovány různým druhem přísad, jejichž složení nebylo producenty upřesněno. Každá směs byla plněna třemi typy plniva tak, aby zrnitostí co nejdříveji imitovala tři vybrané typy pískovců používaných na památkových objektech v České republice, božanovský, hořický a mšenský pískovec.

Připravené směsi byly testovány z různých hledisek. V první fázi byly studovány fyzikálně-mechanické charakteristiky čerstvých i vytvrdlých směsí, orientačně byla popsána kinetika reakcí při vytvrzování směsí. U čerstvých směsí byla popsána jejich plasticita a smrštění, u vytvrdlých směsí byla stanovena pevnost a nasákavost vodou vztlínáním. Vzhledem ke složení směsí byl důkladně studován obsah vodorozpustných solí a jejich projevy v kontaktu s vodou. V druhé části byla práce zaměřena na studování vlastností a popis chování směsí při tvorbě výdusků. U čerstvých směsí byly popsány zpracovatelské a uživatelské vlastnosti – složitost a postup při přípravě směsí, při použití k tvorbě výdusků byla popsána plasticita, složitost a čas potřebný k jejich aplikaci do různě členitých forem. Po vytvrnutí byla studována odolnost vůči tlakům při odormování a schopnost kopírovat povrch reliéfu.

Na základě provedených zkoušek lze konstatovat, že z hlediska mechanických, zpracovatelských i estetických vlastností vyhovují obě směsi vyvinuté Výzkumným ústavem anorganických materiálů Ústí nad Labem označené T6 a T22. Tyto směsi dosáhly uspokojivých pevností, které byly většinou nižší než pevnosti přírodních hornin. Poměrně

uspokojivé vlastnosti měly i směsi K a MCLi, ale u těchto směsí bylo problematické formování, které nedovolovalo ze směsí zhotovit větší objekt. Nejvyšších pevností ze všech testovaných směsí dosahovaly směsi K, které v některých měřeních přesáhly pevnosti přírodních materiálů. Vedle toho směsi MCLi naopak dosahovaly výrazně nejnižších pevností, ty mohly být důvodem problémů při odformování uměleckořemeslných prvků. Směs ME3 navzdory některým dobrým vlastnostem, byla shledána jako rozpustná ve vodě a tím nepoužitelná pro aplikaci v exteriéru. Pozorování teplotních nárůstů během tvrdnutí prokázalo přímou úměrnost s pevnostmi směsí, kdy směsi s největším a nejrychlejším nárůstem teploty po namíchání vykazaly nejvyšší pevnosti.

Z hlediska zpracovatelských vlastností se osvědčily směsi T6 a T22, které bylo možné díky pouze dvěma složkám pojiva a následnému přidání plniva připravit v čase do 30 minut. Jako nejlépe zpracovatelnou směs z hlediska přípravy, aplikace do formy a následného opravování lze jednoznačně označit směs T6.

Největším problémem všech směsí je vysoký obsah vodorozpustných solí. Jejich přítomnost je na památkových objektech nepřijatelná, neboť mohou být zdrojem poškození okolních částí objektu i samotných předmětů z geopolymerních směsí. Díky velmi dobré kapilární aktivitě všech směsí, která je vyšší než u přírodních hornin, mohou volné soli za přítomnosti vody dobře migrovat a v místech odparu tvořit výkvěty. Tento problém odkazuje případné použití zkoumaných materiálů pouze do interiéru mimo místa spojená s vyšší vlhkostí. Použití v exteriéru nelze doporučit.

Pokud se v budoucnu podaří odstranit problém s vodorozpustnými solemi v geopolymerních směsích, doporučuji rozšířit testování směsí určených pro kopie předmětů imitující pískovce rozšířit o zkoušky povrchových úprav tradičními kamenickými nástroji, které je při tvorbě kopií obvyklé během dokončování díla. Dále o zkoušky opravitelnosti hotového předmětu stejnou směsí, ze které byl zhotoven, a jejich adheze k původnímu povrchu. Pro věrné vizuální napodobení přírodních pískovců bude třeba vyvinout technologii probarvování směsí a případnou možnost patinace povrchů zhotovených předmětů s ohledem na použité pigmenty odolné alkalickému prostředí.

6 POZNÁMKY

- ¹ Davidovits, J.: *Nové dějiny pyramid*, Fontána 2006, 287 s., ISBN 80-7336-341-0.
- ² Della M. Roy: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges, *Cement and Concrete Research*, The Pennsylvania State University 1998, no. 29, , pp. 249-254.
- ³ Huřa J.: *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2005, 59 s.
- ⁴ *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005, 100 s.
- ⁵ Della M. Roy: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges, *Cement and Concrete Research*, The Pennsylvania State University 1998, no. 29, , pp. 249-254.
- ⁶ Della M. Roy: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges, *Cement and Concrete Research*, The Pennsylvania State University 1998, no. 29, , pp. 249-254.
- ⁷ Brandštetr, J., Havlica, J, Opravil, T.: Composite Materials with Geopolymeric Matrix. Ancient, Present and Future. In 3rd International Conference on Alkali Activated Materials Research, Production and Utilization, Prague 21.-22. June 2007.
- ⁸ Huřa J.: *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2005, 59 s.
- ⁹ <http://cs.wikipedia.org/wiki/Struska>. [cit. 2.2.2008]
- ¹⁰ Talling B., Brandstetr J.: *Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes*, Trondheim Conference 1989, pp. 1520-1545.
- ¹¹ Palomo A., Grutzek MW, Blanco MT: *Alkali Activated fly ashes*. A cement for the future. *Cem Coner Res* 1999, 29: 1323-9.
- ¹² B. Talling, J. Brandstetr: *Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes*, Trondheim Conference 1989, pp. 1520-1545.
- ¹³ Vacík J. a kol.: *Přehled středoškolské chemie*. Praha, 1993. 365 s. ISBN 80-04- 26388-7.
- ¹⁴ Jursík F.: *Anorganická chemie kovů*. Praha, 2002. 152 s. ISBN 80-7080-504-8.
- ¹⁵ Antoš P., Koutník P., Alkalické aktivátory metakaolinu In: *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků seminářel*. Brno, 20 března 2008, s. 5-10, ISBN 978-80-214-3582-7.
- ¹⁶ Antoš P., Burian A., *Vodní sklo. Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem 2002, s.45-47.
- ¹⁷ Antoš P., Koutník P., Alkalické aktivátory metakaolinu In: *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků seminářel*. Brno, 20 března 2008, s. 5-10, ISBN 978-80-214-3582-7.
- ¹⁸ ibidem
- ¹⁹ Pacheco-Togal, F., Castro-Gomas, J., Jalali, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 2007, pp. 3-6.
- ²⁰ ibidem

- ²¹ Talling B., Brandstetr J.: *Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes*, Trondheim Conference 1989, pp. 1527.
- ²² Pacheco-Togal, F., Castro-Gomas, J., Jalali, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 2007, pp. 3-6.
- ²³ Huťa J.: *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2005, 59 s.
- ²⁴ *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005, s. 6.
- ²⁵ Pacheco-Togal, F., Castro-Gomas, J., Jalali, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 2007, pp. 3-6.
- ²⁶ Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.: Alkali- activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, October 2007, pp. 3.
- ²⁷ Opravil, T., Brandštetr J., Havlica, J., Frank, V. Geopolymery na bázi metakaolinu aktivovaného sodnými a draselnými sloučeninami. In: *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků semináře*. Brno, 20. března 2008, s. 80-86, ISBN 978-80-214-3582-7.
- ²⁸ ibidem
- ²⁹ *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005, s. 6.
- ³⁰ *Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot Využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007. s. 70-74.
- ³¹ *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005, s. 74.
- ³² Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.: Alkali- activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, October 2007, pp. 3.
- ³³ *Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot Využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007. s. 69-109.
- ³⁴ ibidem
- ³⁵ Švarcová T.: Restaurátorská zpráva-Diplomová práce, *Terakotové sousoší Panny Marie s dítětem Ježíškem a malým sv. Janem křtitelem*. Akademie výtvarných umění v Praze, Škola restaurování sochařských děl. 2006., s. 21-22.
- ³⁶ *Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot Využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007. s. 95-100.
- ³⁷ <http://vuanch.cz> [cit. 6.5.2008]
- ³⁸ Nejedlý V., Umělý kámen v restaurování výtvarných děl – pohled památkáře. *Umělý kámen pro památkovou péči STOP*. Praha 1998. s.3-4.

- ³⁹ Suchomel M.: *Záchrana kamenných soch I.* Praha, 1988. s. 49; Nejedlý, V.: Umělý kámen v restaurování výtvarných děl – pohled památkáře. In: *Umělý kámen v památkové péči.* Praha: STOP, 1998. s. 3-6.
- ⁴⁰ Snethlage R., Wendler E.: *Methoden der Steinkonservierung-Anforderungen und Bewertungskriterien, Denkmalpflege, und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung I,* Berlin 1996, str. 3-11.
- ⁴¹ Suchomel M.: *Záchrana kamenných soch I.* Praha, 1988. s. 49; Nejedlý, V.: Umělý kámen v restaurování výtvarných děl – pohled památkáře. In: *Umělý kámen v památkové péči.* Praha: STOP, 1998. s. 3-6.
- ⁴² Kotlík P., Perná E., Rathouský J., Zelinger J.: *Některé vlastnosti umělého pískovce pojeného epoxidovou pryskyřicí,* Sborník VŠCHT v Praze 1983. s. 176.
- ⁴³ Kotlík P.: *Technologie přípravy umělého kamene,* in: Umělý kámen pro památkovou péči, Odborný seminář STOP 25.června 1998, s. 11-14.
- ⁴⁴ Heidingsfeld J., Kotlík P., Zelinger J.: *Způsob přípravy umělého kamene na bázi vodných disperzí epoxidových pryskyřic.* AO č. 207 512 z 30. 12. 1980.
- ⁴⁵ . Schätz M.: *Polyméry vo výtvarnej praxi,* SPN Bratislava 1978 s. 165 – 166.
- ⁴⁶ Matyášová E.: *Příprava tmelů na bázi nitrocelulózy.* Bakalářská práce. IRKT Litomyšl 2003. 76 s.
- ⁴⁷ Kotlík P., Perná E., Rathouský J., Zelinger J.: *Některé vlastnosti umělého pískovce pojeného epoxidovou pryskyřicí,* Sborník VŠCHT v Praze 1983. s. 176.
- ⁴⁸ Kotlík P., Sonnek H., Zelinger J.: *Umělý pískovec pojený bílým cementem,* Sborník VŠCHT v Praze 1988. s. 148.
- ⁴⁹ Kotlík P.: *Technologie přípravy umělého kamene,* in: Umělý kámen pro památkovou péči, Odborný seminář STOP 25.června 1998, s. 13.
- ⁵⁰ Justa P.: *Alternativní plniva v umělém kameni,* in: Umělý kámen pro památkovou péči, Odborný seminář STOP 25.června 1998, s. 23.
- ⁵¹ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky.* Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 65.
- ⁵² Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky.* Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.
- ⁵³ Matyášová E.: *Příprava tmelů na bázi nitrocelulózy.* Bakalářská práce. IRKT Litomyšl 2003. 76 s.
- ⁵⁴ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky.* Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.
- ⁵⁵ Matyášová E.: *Příprava tmelů na bázi nitrocelulózy.* Bakalářská práce. IRKT Litomyšl 2003. 76 s.
- ⁵⁶ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky.* Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.
- ⁵⁷ Matyášová E.: *Příprava tmelů na bázi nitrocelulózy.* Bakalářská práce. IRKT Litomyšl 2003. 76 s.
- ⁵⁸ Šrámková E.: *Příprava historických geopolymerů.* Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2008, 66 s.

⁵⁹ autor směsi Ing. Tomáš Opravil

⁶⁰ ČSN 72 2117: 1970. *Stanovení pevnosti cementu*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizační měření, 1970s. 1 – 7.

⁶¹ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.

⁶² Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.

⁶³ Sommer L. a kol.: *Základy analytické chemie II*. Vutium 2000. 224 s. ISBN 80-214-1742-0.

⁶⁴ Domaslovskij W.in: *Badania obiektow zabytkowych. Studia i materialy*. PKZ 1977.

⁶⁵ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.

⁶⁶ Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Hořice v Podkrkonoší 1994, s. 67.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Antoš P., Burian A., *Vodní sklo. Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem 2002.
2. Antoš P., Koutník P., Alkalické aktivátory metakaolinu In: *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků seminářel*. Brno, 20 března 2008. ISBN 978-80-214-3582-7.
3. Brandštetr, J., Havlica, J., Opravil, T.: Composite Materials with Geopolymeric Matrix. Ancient, Present and Future. In 3rd International Conference on Alkali Activated Materials Research, Production and Utilization, Prague 21.-22. June 2007.
4. Davidovits, J.: *Nové dějiny pyramid*, Fontána 2006, ISBN 80-7336-341-0.
5. Della M. Roy: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges, *Cement and Concrete Research*, The Pennsylvania State University 1998, no. 29.
6. Domaslovskij W.in: *Badania objektow zabytkowych. Studia i materialy*. PKZ 1977.
7. Heidingsfeld J., Kotlík P., Zelinger J.: *Způsob přípravy umělého kamene na bázi vodných dispersí epoxidových pryskyřic*. AO č. 207 512 z 30. 12. 1980.
8. <http://cs.wikipedia.org/wiki/Struska>. [cit. 2.2.2008]
9. Huřa J.: *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2005.
10. Jursík F.: *Anorganická chemie kovů*. Praha, 2002. ISBN 80-7080-504-8.
11. Justa P.: *Alternativní plniva v umělém kameni*, in: Umělý kámen pro památkovou péči, Odborný seminář STOP 25.června 1998.
12. Kotlík P., Perná E., Rathouský J., Zelinger J.: *Některé vlastnosti umělého pískovce pojeného epoxidovou pryskyřicí*, Sborník VŠCHT v Praze 1983.
13. Kotlík P., Sonnek H., Zelinger J.: *Umělý pískovec pojený bílým cementem*, Sborník VŠCHT v Praze 1988.
14. Kotlík P.: *Technologie přípravy umělého kamene*, in: Umělý kámen pro památkovou péči, Odborný seminář STOP 25.června 1998.
15. Matyášová E.: *Příprava tmelů na bázi nitrocelulózy*. Bakalářská práce. IRKT Litomyšl 2003.
16. Nejedlý V., Umělý kámen v restaurování výtvarných děl – pohled památkáře. *Umělý kámen pro památkovou péči STOP*. Praha 1998.
17. Opravil, T., Brandštetr J., Havlica, J., Frank, V. Geopolymery na bázi metakaolinu aktivovaného sodnými a draselnými sloučeninami. In: *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků seminářel*. Brno, 20 března 2008, ISBN 978-80-214-3582-7.

18. Pacheco-Togal, F., Castro-Gomas, J., Jalali, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 2007.
19. Palomo A., Grutzeck MW, Blanco MT: *Alkali Activated fly ashes*. A cement for the future. *Cem Coner Res* 1999, 29: 1323-9.
20. Rybařík V.: *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Hořice v Podkrkonoší 1994.
21. Schätz M.: *Polyméry vo výtvarnej praxi*, SPN Bratislava 1978.
22. Snethlage R., Wendler E.: *Methoden der Steinkonservierung-Anforderungen und Bewertungskriterien, Denkmalpflege, und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung I*, Berlin 1996.
23. Sommer L. a kol.: *Základy analytické chemie II*. Vutium 2000. ISBN 80-214-1742-0.
24. *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005.
25. Suchomel M.: *Záchrana kamenných soch I*. Praha, 1988. Nejedlý, V.: Umělý kámen v restaurování výtvarných děl – pohled památkáře. In: *Umělý kámen v památkové péči*. Praha: STOP, 1998.
26. Šrámková E.: Příprava historických geopolymérů. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH 2008.
27. Švarcová T.: Restaurátorská zpráva-Diplomová práce, *Terakotové sousoší Panny Marie s dítětem Ježíškem a malým sv. Janem křtitelem*. Akademie výtvarných umění v Praze, Škola restaurování sochařských děl. 2006.
28. Talling B., Brandstetr J.: *Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes*, Trondheim Conference 1989.
29. Vacík J. a kol.: *Přehled středoškolské chemie*. Praha, 1993. ISBN 80-04- 26388-7.
30. *Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot Využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007.