

Univerzita Pardubice

Fakulta restaurování

**Zhodnocení současných možností konsolidace vápenných omítek
konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého**

Jana Dunajská

Bakalářská práce

2009

Zadání práce

Tato bakalářská práce zahrnuje:

- zpracování literární rešerše shrnující současné poznatky o konsolidaci vápenných omítek
- srovnání možností konsolidace vápenných omítek konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého na základě publikovaných údajů
- příprava sady vzorků napodobujících korodovanou vápennou omítku
- konsolidace série vzorků a předběžné hodnocení možností a efektivity konsolidace alkoholovými nanosuspensemi hydroxidu vápenatého s využitím komerčně vyráběných nanosuspenzí řady CaLoSiL[®]

Seznam doporučené literatury:

Kol. autorů, Vápno, STOP, 2001.

Michoinová, D., Příprava vápenných malt v péči o stavební památky, Informační centrum ČKAIT, Praha 2006.

Kotlík, P.: Stavební materiály historických objektů, VŠCHT, Praha, 2001

Periodika:

Restauro

Studies in Conservation

Journal of the American Institute for Conservation

Databáze:

AATA (Analytical and archeological abstracts; <http://aata.getty.edu/NPS/>)

Science direkt (<http://www.sciencedirect.com/>)

Rozsah práce: 50-80 stran

Vedoucí práce: Ing. Karol Bayer

Vedoucí katedry: Ing. Karol Bayer

Datum zadání práce: 31.10.2008

Termín odevzdání práce:

SOUHRN

Bakalářská práce je zaměřená na sumarizaci a porovnání současných možností a trendů v oblasti konsolidace karbonátových minerálních materiálů (zejména vápenných omítek) konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého. Následně představuje předběžné zkoumání konsolidačních vlastností nového komerčně dostupného konsolidantu CaLoSiL[®] na bázi nanočástic hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholu na připravených laboratorních vzorcích.

KLÍČOVÁ SLOVA

Konsolidace, hydroxid vápenatý, zhodnocení, CaLoSiL[®], vápenné omítky

TITLE

The assessment of accessible possibilities for consolidation of lime plasters by consolidants based on calcium hydroxide

ABSTRAKT

Baccalaureate work is focused on summarization and comparing of contemporary possibilities and trends in the field of carbonate mineral materials (especially lime plasters) consolidation by consolidants based on calcium hydroxide. Subsequently this work presents preliminary tests on consolidation properties of new commercially accessible consolidant based on calcium hydroxide nanoparticles dispersed in alcohol - CaLoSiL[®] on artificially prepared specimens.

KEYWORDS

Consolidation, calcium hydroxide, evaluation, CaLoSiL[®], lime plaster

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Litomyšli 1.9.2009

.....

Podpis

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Karolu Bayerovi za jeho obětavé vedení a pomoc při práci. Dále děkuji Ing. Renatě Tišlové, Bca. Michalu Vedralovi a Ing. Aleně Hurtové.

OBSAH

1. Úvod.....	10
2. Teoretická část	11
2.1. Omítky a maltoviny	11
2.1.1. Vápenné omítky	11
2.1.1.1. Bílé vzdušné vápno	12
2.1.1.2. Tuhnutí vápna	13
2.1.1.3. Plnivo	13
2.1.3. Degradace vápenných omítek	14
2.2. Konsolidace omítek	16
2.2.1. Požadavky na konsolidant.....	16
2.2.2. Druhy konsolidantů.....	18
2.3. Disperzní soustavy	18
2.3.1. Agregace	20
2.4. Konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého	21
2.4.1. Vápenná voda.....	21
2.4.2. Dosavadní publikované zkoušky využití vápenných suspenzí jako konsolidantu	22
2.4.3. CaLoSiL [®] – koloidní disperze Ca(OH) ₂ v alkoholových rozpouštědlech ...	25
2.5. Shrnutí současných dostupných možností konsolidace vápenných omítek.....	26
2.6. Stručný popis projektu STONECORE.....	28
3. Experimentální část.....	30
3.1. Použité materiály	30
3.2. Vlastnosti použitých materiálů	31
3.2.1. Distribuce velikosti částic použitého písku a vápencové drtě	31
3.2.2. Měření povrchového napětí konsolidantu CaloSil pomocí přístroje Tensiometer K6 f. Kruss	32
3.3. Příprava laboratorních vzorků.....	33
3.4. Aplikace konsolidantů	34
3.5. Metody měření	35
3.5.1. Test hloubky penetrace	35
3.5.2. Transmisní ultrazvukové měření.....	35
3.5.3. Měření barevných změn po ošetření konsolidanty	36

4. Výsledky a diskuse	37
4.1. Hloubka penetrace	37
4.2. Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty	39
4.3. Transmisní ultrazvukové měření.....	42
5. Závěr	46
6. Literatura.....	48
7. Fotografie.....	50

Seznam tabulek

Tabulka 1: Konsolidanty

Tabulka 2: Distribuce velikostí částic použitého písku

Tabulka 3: Distribuce velikostí částic použité vápencové drtě

Tabulka 4: Vlastnosti konsolidantů

Tabulka 5: Vlastnosti připravených laboratorních vzorků

Tabulka 6: Vlastnosti laboratorních vzorků

Tabulka 7: Hloubka penetrace u vzorků korodované vápenné omítky

Tabulka 8: Hloubka penetrace u vzorků korodovaného vápence

Tabulka 9: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaná omítka – nátěr

Tabulka 10: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaný vápenec – nátěr

Tabulka 11: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaná omítka – vzlínání

Tabulka 12: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaný vápenec – vzlínání

Tabulka 13: Ultrazvuková transmise – referenční vzorky

Tabulka 14: Ultrazvuková transmise – korodovaný vápenec

Tabulka 15: Ultrazvuková transmise – korodovaná omítka

Seznam obrázků

Obrázek 1: Disperzní systémy

Obrázek 2: Agregace disperzních částic

Obrázek 3: Schematické znázornění klasifikace barev v systému CIELAB

1. Úvod

V dnešní době je kladen velký důraz na původnost a autenticitu památkového objektu. Je snahou co nejméně do objektu zasahovat, v co největší míře omezit následky korozních vlivů a zároveň preventivně chránit dílo před další degradací v budoucnu. Každý konzervátorský nebo restaurátorský zásah má obvykle několik kroků. Jedním z nich je konsolidace neboli zpevnění povrchové vrstvy. Princip konsolidace spočívá ve vnášení zpevňující látky do zpevňovaného materiálu.

Ke zvolení vhodného konsolidačního prostředku je potřeba, aby se ke každé památce přistupovalo individuálně. Je často nutné hledat kompromis podle stavu památky a podmínek, ve kterých se nalézá. Důležitým kritériem při výběru vhodného zpevňovacího prostředku je materiálová kompatibilita se zpevňovanou památkou.

Na trhu je v současné době dostupný velký počet různých zpevňovacích prostředků, avšak kritérium materiálové kompatibility většinou nesplňují. Snahou této práce je sumarizovat a porovnat současné možnosti v oblasti konsolidace karbonátových materiálů (vápenných omítek) konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého a zároveň prezentovat předběžné výsledky zkoumání nového typu konsolidantu CaLoSiL[®] na bázi nanočástic hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholech.

2. Teoretická část

2.1. Omítky a maltoviny

Maltoviny resp. omítky jako jeden z typů maltovin lze charakterizovat jako anorganický pórovitý materiál obsahující směs pojiv, plniv, přísad a vody. Slouží k ochraně zdiva a k vyrovnání nerovnosti zdi, také ke konečné úpravě povrchu (také jako finální úprava povrchu architektury) nebo jako podklad pro konečnou úpravu zdi (např. pro nástěnnou malbu nebo mozaiku). Ve své dlouhé historii používání lze omítky dělit podle mnoha kritérií. Omítky podle svého určení můžeme rozdělit na vnitřní (zde je kladen důraz na estetickou stránku) a vnější (zde na vzhled i na odolnost vůči povětrnosti). Podle použitého druhu pojiva mohou být omítky vápenné, sádrové, cementové, nastavované (kombinovaná pojiva) a speciální (např. sanační). Dále je možno omítky dělit také podle druhu plniva, podle technologie aplikace, podle počtu vrstev, podle barevnosti nebo podle funkce, kterou plní. [3,6]

2.1.1. Vápenné omítky

Do skupiny vápenných omítek lze zařadit všechny omítky, které jsou pojeny některým z vápenných pojiv. Rozlišujeme vápna hydraulická a vzdušná. Vzdušná vápna vytvrzují reakcí s oxidem uhličitým ve vzduchu, vápna hydraulická reakcí s vodou a podle míry hydraulicity i reakcí s oxidem uhličitým ve vzduchu.

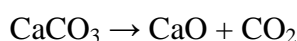
Vzdušná vápna se dělí na bílá vzdušná vápna (obsah $\text{CaO} > 90\%$) a dolomitická vápna (obsah 10% MgO).

Hydraulická vápna se dělí na tzv. vodní vápna (s nejnižší mírou hydraulicity), hydraulická a vysoko hydraulická vápna. Suroviny (vápence) pro výrobu hydraulických vápen mají zvýšený podíl jílových součástí, které pak v průběhu výpalu reakcí s oxidem vápenatým vytvářejí tzv. hydraulické sloučeniny. Obsah jílových minerálů je určující z hlediska hydraulicity výsledného produktu.

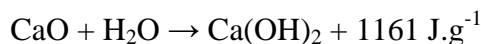
Vzhledem k zaměření bakalářské práce je v dalších kapitolách podrobněji popsáno pouze bílé vzdušné vápno. [3,6]

2.1.1.1. Bílé vzdušné vápno

Jako surovina pro výrobu vzdušného vápna slouží vápenec. Vápno se vyrábí tepelným rozkladem přírodního vápence při teplotách kolem 1000°C až maximálně do 1200°C, kdy se uhličitán vápenatý rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý (podmínky pálení významně ovlivňují kvalitu páleného vápna; tzv. měkké pálení při nižších teplotách a delším čase – reaktivní vápna; při kratším čase a vyšších teplotách – ostře pálená vápna – obecně nižší reaktivita)



Získaný produkt se nazývá pálené vápno. Reakcí s vodou vzniká hašené vápno, tj. hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 . Hašení vápna je v podstatě hydratační reakce oxidu vápenatého za vzniku hydroxidu vápenatého a uvolnění tepla: [3,4,6]



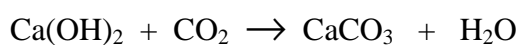
Způsob provedení hydratace oxidu vápenatého, tj. technologie hašení, ovlivňuje vlastnosti hašeného vápna. Vzhledem k tomu, že krystalové mřížky oxidu a hydroxidu nemají stejnou velikost, při postupné hydrataci zrn vzniká napětí, které rozdrůžuje částice vápna na velmi jemné částice hydroxidu. Jednou z metod přípravy hašeného vápna je mokrá cesta, kdy se oxid vápenatý míchá (hasí) s nadbytkem vody. Vznikne kaše, tvořená suspenzí hydroxidu vápenatého ve vodě, nazývaná hašené vápno. Tato suspenze má obvykle dobré reologické vlastnosti z hlediska dalšího využití vápenné kaše (např. plasticita).

Druhou metodou hašení vápna je tzv. suchá cesta, která spočívá v tom, že se k pálenému vápnu přidává voda v odpovídajícím stechiometrickém množství nebo pouze v malém přebytku. Vzniklý vápenný hydrát má hrubší částice, i menší měrný povrch jako částice vznikající při mokrému hašení. Vlastnosti vápna resp. vápenné kaše připravené ze suchého vápenného hydrátu jsou obvykle horší jako u vápen hašených s přebytkem vody např. nižší reaktivita, pomalejší nárůst pevnosti malt, horší plasticita. Suchý vápenný hydrát však splňuje praktické požadavky z hlediska manipulace nebo skladování. Historicky byla používaná zejména vápenná kaše, i když tzv. suché hašení je známé zřejmě už od středověku (popisované jako hašení páleného vápna ponořováním do vody

v proutěných koších). V současnosti se v stavebnictví používá převážně suchý vápenný hydrát. [3,4,6]

2.1.1.2. Tuhnutí vápna

Vytváření pevné struktury ve vápenných omítkách zahrnuje v zásadě dva dílčí děje. Na jedné straně dochází k fyzikálnímu odpařování vody a na druhé k hlavnímu zpevňovacímu (vytvrzovacímu) procesu vzdušného vápna, který se nazývá karbonatace (neboli vznik uhličitanu). Při této chemické reakci hydroxidu vápenatého se vzdušným oxidem uhličitým vzniká nerozpustný uhličitan vápenatý a voda. [3]



Na povrchu omítky se poměrně rychle vytvoří tenká vrstvička uhličitanu vápenatého. Přes ni prostupuje oxid uhličitý pouze difusí a tím se postup karbonatace s rostoucí tloušťkou omítkové vrstvy stále více zpomaluje. Rychlost reakce je také velmi ovlivněna relativní vlhkostí prostředí. Proces karbonatace trvá měsíce až roky a velmi silné vrstvy nemusí prokarbonatovat úplně. [3,6]

2.1.1.3. Plnivo

Plnivo vápenných omítek je tvořeno zejména směsí křemičitého písku či kamenných drtí, mouček a jiných materiálů, které činí maltu vhodnou ke zpracování. Nejpoužívanější jsou písky ať již kopané, těžené nebo váté. Pro jádrové omítky se v současnosti nejčastěji používá písek s velikostí zrn do 4 mm, v historii se ale používal i písek se zrny až do 8 mm, ojediněle i více. Obvyklá velikost zrn pro štukové omítky je do 1 až 2 mm. [3,6]

„Poměr pojivo:plnivo se v historii měnil od vysokého poměru pojiva (špatná kvalita vápna) k nižšímu. V průběhu renesance se ustálil poměr 1:3 pojivo:plnivo objemově a ten se používá dodnes. Případné odchylky od této hodnoty jsou dány různými požadavky na vlastnosti omítek. Dnes se pohybuje poměr pojivo:plnivo přibližně v rozmezí 1:2 – 1:5. Dále byly v různých obdobích a i nadále jsou do vápenných malt a omítek přidávány další přísady přírodní anorganické i organické zejména pro zlepšení vlastností čerstvých i zatvrdlých malt. U čerstvých malt jde o zlepšení zpracovatelnosti a přídržnosti k podkladu a u zatvrdlých malt o zlepšení mechanických vlastností, hydrofobizování malty, vytvoření póru nebo naopak utěsnění, obarvení, ochranu před biologickým napadením nebo

zpomalení či zrychlení tuhnutí (Římané – pucolány, středověk – organické přísady: vajíčka, tvaroh, krev, sláma) nebo umělé (současnost: polymery, popílek, cement, amorfni SiO₂).“¹

2.1.3. Degradace vápenných omítek

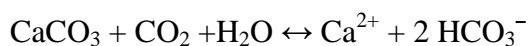
Degradace materiálu je obecně spojena se změnou jeho fyzikálních nebo i chemických vlastností. Často dochází ke zhoršení mechanických vlastností případně k úplnému rozpadu materiálu.

Samotné příčiny poškození (degradace) lze rozdělit do tří skupin na fyzikální, chemické a biologické resp. vyvolané fyzikálními, chemickými nebo biologickými činiteli a pochody. Převážná většina korozních procesů probíhá v našem klimatickém pásmu pouze v přítomnosti vody (bez vody se velmi zpomaluje nebo vůbec neprobíhá).

Fyzikální degradace vzniká především v důsledku změny teploty, nebo vlhkosti, změnami krystalizačními a hydratačními tlaky vodorozpustných solí, případně přímými mechanickými vlivy jako zatížení, nárazy nebo tření.

Chemickou degradaci způsobují plynné polutanty z ovzduší (zejména oxidy síry a dusíku), aerosoly roztoků kyselin, zásad (jen ojediněle) a v přímořských oblastech soli. Biologická degradace je vyvolána činností mikroorganismů (např. nitrifikační nebo sirné bakterie), nižších rostlin (např. houby, řasy, lišejníky, mechy) nebo korosivním vlivem metabolických produktů živočichů či mechanickým působením kořenů rostlin. Také v minulosti nevhodně provedené stavební, konzervátorské či restaurátorské zásahy jsou jedním z činitelů degradace omítek. [2,3,4,6]

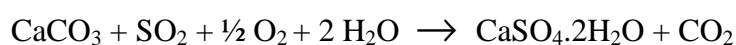
Odolnost uhličitanu vápenatého vůči působení kyselých plynů z ovzduší a kyselin je poměrně malá. Obvykle dochází k proměně pojiva za vzniku rozpustnějších sloučenin a při překročení hranice soudržnosti se omítka rozpadne. Působením dešťové vody (slabé kyseliny uhličitě) s uhličitanem vápenatým dochází k reakci, při které vzniká rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý.



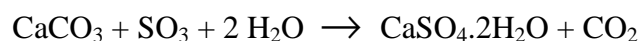
¹ Hladíková A., Porovnání účinnosti konsolidantů při zpevňování vápenných omítek. Kap. 2.2.2., str. 3. Diplomová práce. VŠCHT Praha. 2006.

Tato reakce je vratná, za vhodných podmínek může dojít k přeměně rozpustného hydrogenuhličitanu vápenatého na nerozpustný uhličitan. Avšak vzniklá uhličitanová struktura je ve srovnání s původním materiálem hrubozrnější, pórovitější a tedy více náchylná vůči další degradaci. Pokud jsou však podmínky pro vyplavení hydrogenuhličitanu z omítky, pak dochází ke snižování podílu obsahu pojiva a s tím i k rozkladu omítky. [3,6]

S oxidem siřičitým z ovzduší se za přítomnosti vlhkosti (kyselé deště) uhličitan vápenatý rozkládá za vzniku siřičitanu vápenatého, který dále reakcí oxiduje na síran vápenatý:



Podobný výsledek vznikne při reakci s oxidem sírovým. Vzniklá slabá kyselina sírová pak reaguje s uhličitanem opět za vzniku síranu vápenatého.



Vytvořený sádrovec má velký molární objem a za vhodných podmínek může vlivem vlhkosti vykristalizovat do rozměrných krystalů, které vyvolají tlakem na stěny pórů v omítce napětí, což se může projevit jejím poškozením. [3]

Reakcí slabé kyselina dusičné, která vzniká z oxidů dusíku v přítomnosti vody, s uhličitanem vápenatým vzniká velice dobře rozpustný dusičnan vápenatý.



Působením fyzikálních činitelů vznikají v materiálech tlaky a pnutí. Při překročení pevnosti materiálu pak vznikají trhliny, které otevírají povrch škodlivému působení a urychlují tak další degradaci. Voda se do objektu může dostat kapilárním vztlínáním, zatékáním, vázáním vody ze vzdušné vlhkosti tzv. hygroskopickými látkami (hlavně soli), kondenzací vodní páry, kapilární kondenzací či pomocí osmózy a difuze. S vodou pronikají do struktury materiálu vodorozpustné soli (chloridy, sírany, dusičnany a další). V důsledku nárůstu krystalů solí nebo nárůstu objemu při hydrataci krystalů solí dochází k rozsáhlému poškození materiálu. Tvorba krystalů (výkvěty) těsně pod povrchem se

nazývá subflorescence, výkvěty na povrchu materiálu se nazývají eflorescence. Spolupůsobení teploty a vody způsobuje mrazové poškození. V důsledku nárůstu objemu vody při zamrznání (objem se zvětší o 9%) vznikají silné tlaky na stěny pórů, kapilár a prasklin. Po překročení jejich pevnosti dochází k praskání. Nejrozsáhlejší poškození se projevuje při střídání teplot v oblasti 0 °C. [3,4,6]

2.2. Konsolidace omítek

Jak už bylo zmíněno v předešlé kapitole je poškození omítek je spojeno se změnou fyzikálních vlastností, zhoršením mechanických vlastností, případně úplným rozpadem materiálu v povrchové a podpovrchové vrstvě. Poškození se může projevovat v různých formách např. pískováním povrchu, odlupováním, oddělováním omítky od zdiva, tvorbou trhlin a vznikem dutin tak tvorbou tmavých skvrn či krust nebo výkvětů solí. Snížené mechanické vlastnosti povrchových vrstev vedou k další rychlejší degradaci a ztrátě materiálu.

Základním cílem konsolidace je zlepšení mechanických vlastností materiálu a návrat k stavu blízkému původním vlastnostem (nahradit chybějící nebo doplnit původní pojivo) a tím zpevnit poškozené vrstvy. Zpevnění podpovrchové a povrchové vrstvy se nazývá konsolidace. Konsolidant by měl doplnit poškozený nebo nahradit nevratně ztracený materiál novým pojivem ať už původním nebo jiným. Pro konsolidaci materiálu jsou důležité otevřené kapilárně aktivní póry, do nichž může pronikat konsolidant v kapalné formě. Konsolidanty se nejčastěji aplikují postřikem nebo nátěrem, v ojedinělých případech i ponorem nebo vakuově. Postřik je šetrný k poškozenému materiálu a je praktický, ovšem někdy bývá obtížné zpevnit touto metodou přesně ohraničenou část materiálu, aniž by byl konsolidant zanesen mimo tuto plochu. Nátěr naopak umožňuje přesnou aplikaci prostředku, avšak při nanášení může dojít ke ztrátě vrchních poškozených vrstev v důsledku oděru. [2,4,6]

2.2.1. Požadavky na konsolidant

Základním požadavkem na konsolidant je přiměřené zpevnění materiálu. Pevnost ošetřené vrstvy by neměla být malá ani příliš velká. Měl by být zachován pokles pevnosti

od vnitřních vrstev k vnějším“.² Optimální pevnost je taková, která je srovnatelná s pevností stejného, ale nekorodovaného materiálu. Správně zvolený zpevňovací prostředek je stálý (proti vlhkosti, zásadám a kyselinám, kyslíku, světlu a UV záření a mikrobiologickému napadení), dobře penetruje do struktury materiálu, neovlivňuje vzhled materiálu (lesk, barvu, strukturu povrchu), má koeficient teplotní roztažnosti blízký koeficientu roztažnosti původního materiálu, je zdravotně nezávadný, snadno aplikovatelný a ekonomicky přijatelný. Kromě toho konsolidant nesmí zásadně měnit fyzikální vlastnosti originálních materiálů, jako je např. porosita, paropropustnost, tepelná nebo vlhkostní roztažnost, elasticita (modul pružnosti). V této souvislosti lze hovořit o fyzikální nebo fyzikálně-mechanické kompatibilitě s originálním materiálem. Velmi důležitá je také vysoká trvanlivost a odolnost vůči stárnutí samotného zpevňovacího prostředku i konsolidovaného materiálu. U většiny konsolidantů nejsou splněny všechny požadované vlastnosti. [2,6]

Prostředek musí penetrovat do dostatečné hloubky od povrchu a rozptýlení ve hmotě zpevňované látky by mělo být co nejhomogennější. Pokud vznikne ostrý přechod mezi nezpevněným a silně zpevněným materiálem, může to vést ke vzniku prnutí a oddělení obou vrstev. [6] *„Penetrace konsolidantu závisí na vlastnostech zpevněného materiálu (pórovitost), na vlastnostech kapaliny a na metodě konsolidace. Čím má kapalina vyšší povrchové napětí, nižší viskozitu, hustotu a smáčecí úhel na rozhraní pevná fáze kapalina, tím penetruje lépe.“*³

Ve snaze uchovat maximální možnou míru autenticity díla by měl být prostředek z objektu odstranitelný. Požadavek reverzibility může být teoreticky splněn, jestliže konsolidační látka zůstane trvale rozpustná a nesítuje. Prakticky je však dokonalé odstranění jakékoli látky nereálné. Řada z nich během vytvrzování sítuje, ale i ty, co zůstávají dlouhodobě rozpustné je prakticky nemožné je důkladně z pórovitého systému odstranit. Vzhledem k tomu, že u většiny konsolidantů nejsou splněny všechny požadované vlastnosti, výběr vhodného prostředku musí být důkladně zváženo. [6]

² Hladíková A., Porovnání účinnosti konsolidantů při zpevňování vápenných omítek. Kap. 2.3.1., Str. 6. Diplomová práce. VŠCHT Praha. 2006.

³ Hladíková A., Porovnání účinnosti konsolidantů při zpevňování vápenných omítek. Kap. 2.3.1., Str. 6. Diplomová práce. VŠCHT Praha. 2006.

2.2.2. Druhy konsolidantů

V historii se používaly k ošetření povrchu přírodní organické látky jako ovocné gumy, pryskyřice, klíh, přírodní vosky či lněný olej. Vývoj škálu použitelných prostředků poměrně rozšířil. V současné době patří mezi nejpoužívanější anorganické konsolidanty vápenná voda, barytová voda a některé typy křemičitých solí. Mezi organické konsolidanty často používané v současnosti patří zejména akrylátové polymery, což jsou makromolekulární zpevňovací prostředky odvozené od kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové a jejích esterů např. prostředky *Paraloid B72*, *Primal AC 33* (Rohm & Haas, USA), *Hydro-Grund 750* (Lascaux, F) a organokřemičité zpevňovací prostředky, což jsou estery kyseliny křemičité např. prostředky řady *Funcosil* (Remmers, D), *Porosil* (Aqua, CZ), *IFEST* (Imesta, CZ). Pro konsolidaci povrchových vrstev např. barevných vrstev se často používají deriváty celulosy např. prostředky *Klucel* (Aqualon), *Tylose* (SE Tylose GmbH & Co. KG, D), *Lovosa* (Lovochemie, CZ) [4,6]

Konsolidanty se aplikují ve formě roztoků (např. vápenná voda, vodní sklo, organokřemičitany) nebo ve formě disperzí. Běžné disperze (nebo tzv. hrubodisperzní soustavy) obsahují částice větší než 1 μm .

Jak již bylo zmíněno výše v případě roztoků rozhoduje o jejich penetračních schopnostech velikost rozpuštěných molekul, viskozita, povrchové napětí. V případě aplikace konsolidantů ve formě disperzí je významným parametrem velikost částic disperze. Zejména u materiálů s jemnějšími póry může dojít k omezenému průniku prostředku do jeho struktury a vytvoření filmu nebo povlaku na povrchu konsolidovaného materiálu. V poslední době se ve formě disperzí nebo koloidních soustav zkoušejí nejen organické konsolidanty, ale i některé minerální látky (např. disperze hydroxidu vápenatého v alkoholech jako zmiňovaný prostředek $\text{CaLoSiL}^{\text{®}}$, koloidy na bázi SiO_2 – Syton X 30, Tosil) [6].

2.3. Disperzní soustavy

Jsou vícesložkové látkové soustavy, z nichž jedna vytváří spojitě prostředí (disperzní prostředí), v němž jsou rozptýleny (dispergovány) další látky (dispergované látky). Disperzní látky se dělí podle velikosti dispergovaných částic na: **Pravé roztoky**, kde rozpuštěné částice jsou menší než 1 nm (10^{-9}m), **koloidy** (koloidní systémy)

s velikostí částic 1nm až 1 μ m (10^{-9} - 10^{-6} m) a na **hrubé disperze** s velikostí nad 1000 nm (1 μ m). [2]

Roztoky jsou homogenní směsi plyných, kapalných a tuhých látek s kapalinami, přičemž se jako rozpouštědlo zpravidla označuje kapalina (např. roztok cukru, kuchyňské soli nebo uhličitanu amonného). Při směsi dvou kapalin (tzv. směs rozpouštědel) se jako rozpouštědlo označuje obvykle kapalina, která je v přebytku. Látky je možné za daných podmínek (teploty a u plyných látek i tlaku) v příslušném rozpouštědle rozpouštět jen do určitého složení roztoku, při kterém je roztok nasycený. Nasycený roztok je takový, který je v rovnováze s nerozpuštěnou rozpouštěnou látkou. Rozpustnost látky v daném rozpouštědle se vyjadřuje zpravidla podílem hmotnosti rozpuštěné látky a rozpouštědla nebo hmotnostním zlomkem. [1,2,4]

Koloidy (koloidní systémy) jsou disperzní systémy, které se skládají z disperzního prostředí ve kterém jsou dispergovány částice, jejichž rozměr je větší, než je rozměr molekul nízkomolekulárních látek, ale příliš nepřekračuje hranici přímé pozorovatelnosti běžným optickým mikroskopem. Dispergovanými částicemi mohou být i micely, tj. větší shluky malých molekul organických látek nebo anorganických látek. O vlastnostech koloidního roztoku rozhoduje struktura dispergovaných částic. Koloidní systémy představují přechod mezi homogenními molekulovými disperzemi (roztoky) a vícefázovými hrubými disperzemi. Disperzní prostředí koloidních systémů může být kapalné, tuhé a plyné. Rozlišují se aerosoly (plynné disperzní prostředí), hydrosoly (disperze ve vodě), lyosoly (disperze v jiné kapalině). Vysrážením nebo vyvločkováním přechází sol na gel. [1,2,4]

K hrubým disperzím s kapalným disperzním prostředím patří: pěny, emulze a suspenze. V emulzi je kapalná fáze rozptýlena v kapalném disperzním prostředí. V suspenzi jsou dispergovány částice tuhých látek v kapalině, např. částice polymerů ve vodě (latex, vodné disperze polymerů) nebo pigmentů v oleji (olejová barva). Pěna představuje bublinky plynu dispergované v kapalině; např. různé čisticí prostředky. Aerosoly (aerodisperze) jsou hrubé kapalně nebo pevně disperze v plynu a patří k nim mlha, dým, déšť, prach, smog (polutanty). [1,2,13]

Obrázek 1: Disperzní systémy

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	DISPERZE	
		koloidní	hrubé
plynné	plynný	-----	-----
	kapalný	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	tuhý	aerosoly (dýmy)	prach, dýmy
kapalné	plynný	pěny	bubliny, pěny
	kapalný	emulze	emulze
	tuhý	lyosoly	suspenze
tuhé	plynný	tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	kapalný	tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	tuhý	tuhé soly	tuhé směsi, např. eutektika

2.3.1. Agregace

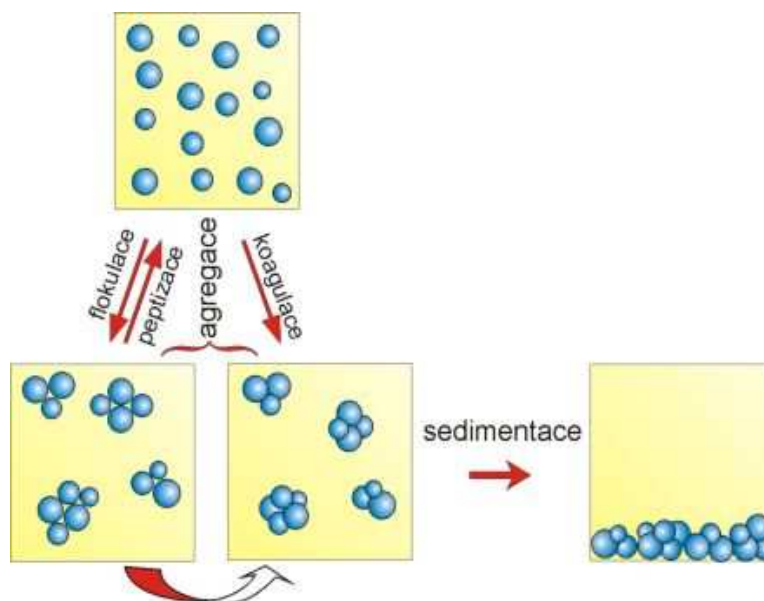
Pochod, při němž se malé částice shromažďují do větších útvarů (agregátů), aniž při tom dochází ke zrušení fázového rozhraní mezi jednotlivými částicemi a disperzním prostředím a ke zmenšení plochy jejich povrchu (na rozdíl od koalescence) se nazývá agregace. Malé částice si zachovávají identitu, pouze ztrácejí kinetickou nezávislost – agregát se pohybuje jako celek. Agregace, při níž vznikají shluky volně vázaných částic, se nazývá **flokulace**. Je vratná, velmi mírným zásahem mohou být agregáty převedeny zpět na koloidní systém (peptizace). Mohou také přecházet na pevněji vázané shluky.

Pochod, při kterém vznikají agregáty pevně vázaných částic (vzdálenost částic v agregátu je řádově rovna velikosti molekul), je označován jako **koagulace**. Koagulace

není vratná (na rozdíl od flokulace) a vytvořený koagulát nelze bez vynaložení dostatečně velké energie peptizovat – převést zpět na koloidní systém. Po dosažení určité velikosti agregátů dochází k sedimentaci (podle rozdílu hustot dolů nebo vzhůru), což vede k zániku disperzního systému a k jeho rozdělení na makrofáze. [1,2,15]

Z hlediska konsolidace je agregace nežádoucí stav. V důsledku agregace (koagulace) se disperze stávají ve svém prostředí nestabilní a ztrácejí své původní vlastnosti. Z toho důvodu může dojít k omezení hloubky penetrace disperzního konsolidantu, hromadění konsolidantu na povrchu zpevňovaného materiálu a vzniku zákalů nebo krust.

Obrázek 2: Agregace disperzních částic



2.4. Konsolidanty na bázi hydroxidu vápenatého

2.4.1. Vápenná voda

Vápenná voda je čirý bezbarvý nasycený roztok hydroxidu vápenatého ve vodě (rozpuštěnost 0,16 g na 100 g vody při 20 °C). Používání vápenné vody jako konsolidantu vápenných omítek a vápenných nástěnných maleb má dlouhou tradici. Hlavním důvodem

proč se stále používá konsolidace vápennou vodou je chemická a fyzikální kompatibilita s vlastním pojivem materiálu. [6]

Princip zpevnění vychází ze skutečnosti, že pojivem historických vápenných omítek a malt je uhličitán vápenatý (viz. vápno). Hydroxid vápenatý obsažený ve vápenné vodě po aplikaci na zpevňovaný materiál postupně reaguje se vzdušným oxidem uhličitým za vzniku uhličitánu vápenatého nahrazuje a doplňuje původní pojivo. Úplné a konečné zpevnění je však dosaženo až po celkové přeměně hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý. Uvádí se, že vápenná voda je vhodná pro zpevnění degradovaných omítek a malt. Pokud se však aplikuje na méně porézní materiály, hrozí nebezpečí vzniku bílého povlaku na povrchu. Nejčastěji se vápenná voda aplikuje opakovaným postříkem nebo nátěrem. Pro dostatečné zpevnění porézní omítky literatura uvádí opakovat aplikaci 30 a vícekrát. Podle ústních informací však dochází na některých objektech v ČR až ke 170-násobnému opakování aplikace vápenné vody (státní hrad Pernštejn – konsolidace omítek na paláci hradu). Nevýhody použití tohoto konsolidantu, jež vyvolávají značné rozpory, jsou především nízká míra zpevnění (zejména v hlubších vrstvách konsolidovaných omítek) a zanášení značného množství vody do zpevňovaného materiálu, které by mohlo vést k přetížení a uvolnění omítky či k mobilizaci přítomných solí. V průběhu konsolidace až do vyschnutí zpevňovaného materiálu by neměla klesnout teplota pod 0 °C, jelikož se jedná o vodní roztok. [4,6]

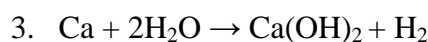
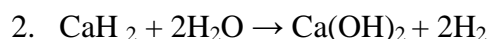
2.4.2. Dosavadní publikované zkoušky využití vápenných suspenzí jako konsolidantu

- Skupina vědců z Francie⁴ v roce 1997 syntetizovala hydrolýzou hydridu vápenatého v přítomnosti surfaktantu (alkylarylsulfonát vápenatý) koloidní disperzi hydroxidu vápenatého v uhlovodíkovém rozpouštědle, ve kterém je nerozpustný. Předpokládá se, že se hydrolýza hydridu vápenatého ve nepolárním rozpouštědle vznikne mikroemulze typu WO („water in oil“). Výsledný produkt lze pak definovat jako disperzi anorganických částic tvořených krystalickým hydroxidem vápenatým obklopeným surfaktantem (typu tzv. obrácené micely)

⁴ Bruno Delfort, Maurice Born, Agnes Cuivé a Loic Barré. Institut Français du Pétrole, 1-4 av de Bois.Préau, Rueil Malmaison, France.

v nepolárních uhlovodíkových rozpouštědlech. Syntéza hydroxidu vápenatého a jeho micelizace nastává současně v jedнокrokovém procesu. Tento nový koloidní produkt obsahoval 27 hmotnostních % hydroxidu vápenatého a jádra jeho krystalických částic mají tvar tenkého disku s rozměry v rozsahu 120 až 300 Å (12-30 nm) a tloušťku 30 Å (3 nm). [10]

- Stejná skupina vědců, jež je zmiňována výše, si v roce 1998 nechala patentovat výrobu koloidních produktů obsahujících převážně hydroxid vápenatý v centru micel. Ty byly stabilizovány v organickém médiu díky obalu surfaktantu typu obrácené micely. Produkty byly získány reakcí oxidu vápenatého CaO (pálené vápno) či hydridu vápenatého CaH₂ nebo přímo s Ca s vodou v organickém médiu za přítomnosti surfaktantu podle následujících reakcí:



Předpokládá se možné využití patentovaných produktů hlavně tam, kde bude vyžadována aplikace uhličitanu vápenatého nebo kde bude potřeba prostředníků syntézy při reakcích vyžadujících, aby bylo vápno uvedeno do organického média nebo jako detergentní přísada do mazacích olejů. [12]

- V roce 2000 vědecký tým z Florencie⁵ zkoumal disperze Ca(OH)₂ v alifatických alkoholech s cílem stanovit novou pre-konsolidační a konsolidační metodiku nástěnných maleb. Byly připraveny čtyři skupiny disperzí každá obsahující 1,625g Ca(OH)₂ ve 100ml rozpouštědla a to disperze práškového Ca(OH)₂ ve vodě, hašeného vápna ve vodě, práškového Ca(OH)₂ v propanolu, a hašeného vápna v propanolu. Průběžně byla monitorována stabilita těchto disperzí a bylo zjištěno, že vodní disperze jsou nestabilní, zatímco disperze v alkoholu vykazují poměrně

⁵ Luigi Dei, Rodorico Giorgi, Moira Ambrosi, Chiara Neto a Piero Baglioni,
Department of Chemistry and CSGI, University of Florence.

dobrou stabilitu. Druhá část studie zkoumala konsolidační schopnost alkoholových disperzí na vzorcích malt, které simulovaly různé stupně nesoudržnosti (poměry 1:2, 1:3, 1:5, 1:8 a 1:10 v/v, hašené vápno/křemenný písek). Konsolidované vzorky byly po aplikaci řádně uloženy po jeden měsíc. Všechny výsledky indikovaly, že vápno/alkoholové disperze vykazují výborné konsolidační účinky. Nakonec byla s pozitivními výsledky použita vápno/propanolová disperze k pre-konsolidaci malé oblasti nástěnné malby v Cappellone degli Spagnoli v Chiostro Verde of Santa Maria Novella ve Florencii. [7]

- O rok později, tedy v roce 2001, provedla ve Florencii stejná skupina vědců výzkum, kde byly zkoumány koloidních částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a jejich aplikace při restaurování nástěnných maleb. Při teplotě v rozmezí 60-90 °C byly získány smícháním rovných dílů vodných roztoků NaOH a CaCl_2 o různých stupních nasycení (od 2 do 10) submikrometrické částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Částice získané touto metodou byly krystalické, hexagonálního tvaru, se stranami v rozmezí 20-40 nm. Měření ukázala, že povrch částic byl dokonale pevný a morfologie i velikost částic nebyly ovlivněny vzájemným vztahem částice/systémové prostředí (pevná látka/plyn nebo pevná látka/kapalina). Tyto získané $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanočástice byly použity k přípravě disperzí ve vodě a v propanolu a zkoumány, aby mohly být aplikovány při restaurování nástěnných maleb. Ukázalo se, že vodní disperze jsou vysoce nestabilní, zatímco disperze v propanolu vykazovaly konzistentní zvýšení stability. Navíc částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vzniklé touto cestou byly stabilnější než částice komerčních $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mikročástic. Tyto připravené disperze byly po předešlém zkoumání v laboratoři použity k re-adhezi vypouklých barevných vrstev během restaurování nástěnných maleb Santi Tito's v katedrále Santa Maria del Fiore ve Florencii. Dosažené výsledky byly velice pozitivní. [8]

Další navazující studie zkoumala účinky jak spojité fáze tak velikosti částic na kinetickou stabilitu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disperzí. Ukázalo se, že absorpce alkoholových molekul do povrchu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanočástic může být považována za hlavní příčinu tak zvýšené stability disperze, protože podstatně působí proti aglomeraci částic, která zapříčiňuje sedimentaci. Disperze v 1-propanolu se ukázala jako stabilnější než ve 2-propanolu, což naznačuje, že kinetická stabilita disperzí je

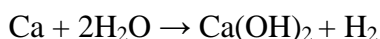
úměrná tloušťce hydrofobní vrstvy přítomné na Ca(OH)_2 nanočásticích pohlcených v alkoholu. [9]

Mimo jiné se také v současné době se zkoumá použití těchto disperzí při odkyselování papíru. Předběžné zkoumání na manuskriptech z 15. století vykazuje výborné výsledky. [8]

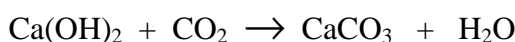
2.4.3. *CaLoSiL[®] – koloidní disperze Ca(OH)_2 v alkoholových rozpouštědlech*

$\text{CaLoSiL}^{\text{®}}$ je první dostupný komerční konsolidant založený na nanosuspenzích hydroxidu vápenatého. Od října 2006 jej vyrábí firma IBZ-Freiberg (Ingenieurbüro Dr. Ziegenbalg GbR). $\text{CaLoSiL}^{\text{®}}$ je sol obsahující stabilní nanočástice hydroxidu vápenatého rozptýlené v rozličných alkoholech jako etanol, n-propanol a isopropanol nebo případně i nepolární rozpouštědla jako např. pentan. Je dostupný v koncentraci 5, 15, 25 a 50 g/l. (Jen pro porovnání, obsah hydroxidu vápenatého v nasycené vápenné vodě se pohybuje okolo 2,2 g/l).

Výroba: reakce Ca s vodou v alkoholovém prostředí



Střední velikost částic je cca 150 nm, což je zhruba stokrát menší velikost částic než u "běžných" vápenných suspenzí. Velikostí částic je výrazně ovlivněna lepší penetrace tohoto sólu do materiálu a díky tomu je možné dosáhnout jeho proniknutí i do takových hloubek, kde běžné vápenné suspenze (připravené z hašeného vápna) nepronikají. Možnosti ovlivnění hloubky penetrace spočívají jednak v přidání malého množství dalších rozpouštědel jako aceton nebo pentan, nebo výběrem vhodné aplikační techniky. Díky extrémně nízké velikosti částic je tento konsolidant potenciální možností zpevnování karbonátových materiálů jako vápenec, mramor či vápenné malty a omítky. Nanesený $\text{CaLoSiL}^{\text{®}}$ vytvoří po odpaření rozpouštědla pevný hydroxid vápenatý, který se přemění na CaCO_3 podobným způsobem jako tradiční vápenné omítky reakcí s atmosférickým oxidem uhličitým.



Rozpouštědlo se odpaří bez vzniku reziduí. Nevytváří se ani se neuvolňují žádné látky, které by poškozovaly zpevňovaný materiál. Při kontaktu s vodou dochází v závislosti na množství vody, nejdříve ke zvýšení velikosti částic. Další zvýšení množství vody způsobuje vznik velkých aglomerátů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které rychle sedimentují jako vločky. Tvorba zbarvení zpevňovaného povrchu CaLoSiLem se může projevit ve formě bílých zákalů. Vznik těchto bílých povlaků je zásadním způsobem ovlivněn způsobem nanášení, vlastnostmi ošetřovaného materiálu i koncentrací hydroxidu vápenatého. Výrobce uvádí, že při správném uložení (5 až 30°C, vyloučení vzdušné vlhkosti) zůstávají sóly stabilní nejméně po dobu 3 měsíců. První úspěšné testy byly provedeny na románském portálu benediktinského opatství v Tholey. [11]

CaLoSiL[®] je dostupný v několika variantách lišících se koncentrací a druhem disperzního prostředí. Je dostupný v koncentraci 5, 15, 25 a 50 g/l. Jako disperzní prostřední slouží ethanol, ethanol s přidavkem acetonu, ethanol s přidavkem heptanu, isopropanol, isopropanol s přidavkem acetonu, isopropanol s přidavkem heptanu nebo n-propanol.

2.5. Shrnutí současných dostupných možností konsolidace vápenných omítek

Již od roku 1997 probíhá víceméně souvislé zkoumání využití vlastností hydroxidu vápenatého rozptýleného v rozličných disperzních prostředích pro konsolidaci karbonátových materiálů. Nedostačující zpevňovací účinky vápenné vody a problematika této metody zpevňování stejně tak jako vývoj nanotechnologií vedly ke snaze vyvinout konsolidant, jenž by byl plně kompatibilní se zpevňovaným materiálem a jež by měl dostatečné zpevňující účinky.

Na trhu je v současné době dostupný velký počet různých zpevňovacích prostředků na bázi akrylátových pryskyřic, derivátů celulózy či organokřemičitanů, avšak jejich materiálová kompatibilita s karbonátovými materiály není uspokojivá. Z hlediska památkové péče je zanášení cizorodých materiálů do zpevňované památky přinejmenším sporné, zvláště proto, že reverzibilita takovýchto zásahů je prakticky nemožná.

Vápenná voda je sice plně kompatibilní s karbonátovými materiály, ale jak se v minulosti dostatečně prokázalo, brání jejímu plnohodnotnému využití ke konsolidaci

zanášení značného množství vody do zpevňovaného materiálu, nízký obsah hydroxidu vápenatého ve vodném roztoku a z něj plynoucí velmi nízký konsolidační efekt.

V roce 1997 byla ve Francii hydrolyzou hydridu vápenatého za specifických podmínek syntetizována koloidní disperze hydroxidu vápenatého v uhlovodíkovém rozpouštědle. V roce 1998 byla skupinou stejných vědců patentována výroba koloidních produktů obsahujících převážně hydroxid vápenatý. Tyto produkty byly získány reakcí oxidu vápenatého CaO či hydridu vápenatého CaH₂ s vodou v organickém médiu za přítomnosti surfaktantu.

V roce 2000 bylo v Itálii zkoumáno a porovnáno využití disperzí obsahujících hašené vápno nebo vápenný hydrát ve vodě a v alkoholech pro konsolidaci připravených laboratorních vzorků a nástěnných maleb. Vodní disperze se prokázaly jako nestabilní, zatímco disperze v alkoholu vykazovaly poměrně dobrou stabilitu a konsolidační účinky.

V roce 2001 proběhl výzkum na univerzitě ve Florencii. Během tohoto výzkumu byly získány za specifických podmínek z roztoků NaOH a CaCl₂ nanočástice částice Ca(OH)₂. Nanočástice vzniklé touto cestou byly stabilnější než částice komerčních Ca(OH)₂ mikročástic. Byly dále zkoumány ve formě koloidních roztoků rozptýlených ve vodě a v propanolu. Propanolové koloidní disperze vykazovaly dobré konsolidační vlastnosti a následně byly použity s pozitivním výsledkem při restaurování části nástěnných maleb v katedrále Santa Maria del Fiore ve Florencii.

Všechna tato výše popsaná zkoumání však nedospěla k uceleným výsledkům a nepodařilo se vyvinout konsolidant, který by našel širší uplatnění v praxi. První dostupný komerční konsolidant založený na nanočásticích hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholech se vyrábí od roku 2006. Vyrábí jej firma IBZ-Freiberg sídlící v Německu a tento prostředek se nazývá CaLoSiL[®]. Je určen hlavně ke konsolidaci karbonátových materiálů.

CaLoSiL[®] obsahuje částice hydroxidu vápenatého se střední velikostí 150 nm rozptýlené v alkoholu a obsah částic hydroxidu vápenatého v této koloidní disperzi může dosáhnout až 50 g/l. Podle popsaných vlastností by CaLoSiL[®] mohl najít přinejmenším rovnocenné zastoupení mezi ostatními na trhu dostupnými konsolidanty a v mnohém je i svými vlastnosti překonat.

2.6. Stručný popis projektu STONECORE

Vývoj, modifikace a testování aplikačních možností nanomateriálů na bázi hydroxidu vápenatého (případně hydroxidu hořečnatého, uhličitanu vápenatého nebo hořečnatého), je hlavní náplní mezinárodního projektu STONECORE (Stone Conservation for Refurbishment of Buildings, EU-projekt v 7. rámcovém programu, NMP-SE-2008-213651; <http://www.stonecore-europe.eu/index.php>), do kterého je zapojená i Fakulta restaurování Univerzity Pardubice. Jednotlivé dílčí cíle projektu jsou formulovány následovně :

- vyvinout nanomateriál kompatibilní s přírodním i umělým kamenem vhodný pro obnovu budov, soch, fresek, omítek a malt,
- vyvinout nanomateriál použitelný k bezpečnému a ekologickému odstraňování plísní a řas,
- vyvinout a testovat vhodné technologie aplikace nanomateriálů pro obnovu památek
- vyvinout nové pomůcky, přístroje a zařízení pro nedestruktivní průzkum, zlepšit účinnost vyvinutých materiálů in situ pomocí nedestruktivních metod

Šest tzv. SME (small and medium enterprises – malé a střední podniky), čtyři univerzity, jedna veřejná výzkumná a jedna státní organizace ze sedmi zemí se spojili, aby našli nový přístup obnovy přírodního i umělého kamene. Myšlenkou projektu je spojit aplikovaný průzkum provedený participujícími SME s důležitým výzkumem realizovaným na univerzitách. Projekt by měl vést od laboratorního výzkumu a aplikaci na zkušebních plochách k použití vyvinutého materiálu na vybraných reprezentačních objektech.

STONECORE kombinuje výzkum na poli aplikované anorganické chemie, materiálové vědy, mikrobiologie, geofyziky a sofistikované charakteristice materiálů s tradičním restaurováním a konzervací.

Jedná se o kompletně nový koncept založený na znalostech a vedoucí k obnově staveb a konzervaci kulturního dědictví. Snahou je uvést nanomateriály a sofistikované nedestruktivní metody průzkumu do běžného stavebního a konzervátorského provozu.

Řešitelský kolektiv projektu:

- Ingenieurbuero Dr. Ziegenbalg GbR IBZ Freiberg, D
- Geoservice, GR
- Strotmann & Partner, D
- Restauero, D
- GEOTRON, D
- Industrial Microbiological Services LTD, GB
- University of Fine Arts Dresden, D
- Direction for the Restoration of Ancient Monuments (Greek Ministry of Culture), GR
- UTAM AV ČR, Praha, CZ
- Delft University of Technology, NL
- University of Applied Arts, Institute of Art and Technology, Vinna, A
- Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, CZ

[14]

3. Experimentální část

3.1. Použité materiály

Plnivo

Křemičitý písek (lokalita těžby Běstovice; AG Skořenice, akciová společnost)

Vápencová drť (St. Margareten, 0-2 mm; Osliper Betonwerk und Baustoffhandel, A)

Záměsová voda

Demineralizovaná voda

Konsolidanty

Tabulka 1: Konsolidanty*

CaLoSil NP-25	rozpouštědlo n-propanol, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil IP-25	rozpouštědlo isopropanol, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil IP-25 with heptan	rozpouštědlo isopropanol s přídatkem heptanu, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil IP-25 with acetone	rozpouštědlo isopropanol s přídatkem acetonu, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil E-25	rozpouštědlo ethanol, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil E-25 with heptan	rozpouštědlo ethanol s přídatkem heptanu, množství Ca(OH) ₂ 25g/l
CaLoSil E-25 with acetone	rozpouštědlo ethanol s přídatkem acetonu, množství Ca(OH) ₂ 25g/l

* výrobce: IBZ Freiberg (D)

Další materiály

Indikátor – fenolftalein 0,1% roztok

Ethanol

Isopropanol
 Destilovaná voda
 CO₂

3.2. Vlastnosti použitých materiálů

3.2.1. Distribuce velikosti částic použitého písku a vápencové drtě

Ke granulometrickému měření byla použita síta se čtvercovými oky o hraně 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,063 mm. Byla vypočtena hmotnost jednotlivých frakcí a jejich hmotnostní procentuální zastoupení.

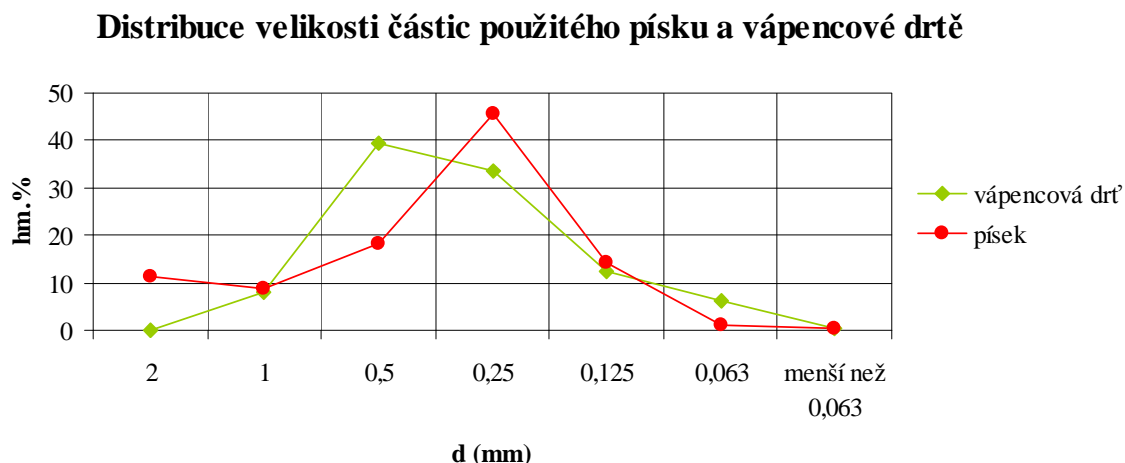
Tabulka 2: Distribuce velikosti částic použitého písku

Distribuce velikosti částic použitého písku		
d [mm]	m [g]	hm. %
2	19,6459	11,3521
1	15,1144	8,7336
0,5	31,4402	18,1672
0,25	78,86	45,568
0,125	24,761	14,3078
0,063	2,0415	1,1796
menší než 0,063	0,743	0,4293
Σ	173,06	100

Tabulka 3: Distribuce velikosti částic použité vápencové drtě

Distribuce velikosti částic použité vápencové drtě		
d [mm]	m [g]	hm. %
2	0	0
1	5,5526	8,1505
0,5	26,9101	39,5008
0,25	22,8762	33,5795
0,125	8,4028	12,3343
0,063	4,2015	6,1673
menší než 0,063	0,2926	0,4295
Σ	68,1255	100

Graf 1: Distribuce velikosti částic použitého písku a vápencové drtě



3.2.2. Měření povrchového napětí konsolidantu CaloSil pomocí přístroje Tensiometer K6 f. Kruss

K měření byla použita statická metoda založená na měření odtrhové síly tenkého kovového kroužku od povrchu kapaliny (Du Noüy Ring). Kroužek z tenkého Pt –Ir drátu je zavěšen na rameni vah a je ponořen do kapaliny. Měří se síla potřebná k odtržení kroužku o poloměru R z povrchu kapaliny. Povrchové napětí je dáno vztahem:

$$\gamma_L = \frac{F_{\max} \beta}{4\pi R} \quad (\beta - \text{korekční faktor})$$

Měření bylo prováděno při teplotě 20,5 °C, pro každý vzorek 5×. Výsledky měření shrnuje následující tabulka.

Tabulka 4: Vlastnosti konsolidantů

Nanosol	Koncentrace (g/l)	Povrchové napětí (20 °C mN.m ⁻¹)	Objemová hmotnost (20°C, g.cm ³) ^a
CaLoSiL®IP25	25	23.0±0	0.814
CaLoSiL®IP25/Acetone	25	22.50±0.14	0.814
CaLoSiL®IP25/Heptane	25	22.75±0.15	0.809
CaLoSiL®E25	25	24.92±00.12	0.836
CaLoSiL®E25/Acetone	25	24.12±0.16	0.833
CaLoSiL®E25/Heptane	25	24.93±0.05	0.829
CaLoSiL®NP25	25	24.48±0.22	0.827

^a měřeno ITAM, Praha

3.3. Příprava laboratorních vzorků

Bylo připraveno 80 vzorků. 40 vzorků imitovalo korodovaný vápenec a 40 imitovalo korodovanou vápennou omítku. Připravenou maltou byly plněny novodurové formy tvaru válce (7 x 7 x 5 cm). Tyto vzorky byly uloženy v laboratorních podmínkách v sušárně po dobu sedmi dnů.

Složení vzorků imitujících korodovanou vápennou omítku:

1 díl vápencové drti a 2 díly křemičitého písku, 0,5 dílu demineralizované vody

Složení vzorků imitujících korodovaný vápenec:

4 díly suché vápencové drti a 1 díl demineralizované vody

Tabulka 5: Vlastnosti připravených laboratorních vzorků

Materiál	Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	Otevřená porosita [%]	Celková porosita [%]
Imitace korodovaného vápence	n	n	n
Imitace korodované vápenné omítky	1552-1630	38.16-40.53	36.31-39.94

Tabulka 6: Vlastnosti laboratorních vzorků

Materiál	Koeficient nasákavosti etanolem	Koeficient nasákavosti isopropanolem	Nasákavost vodou (ponor 48h)
	[kg.s-1.hod-1/2]	[kg.s-1.hod-1/2]	[wt.%]
Imitace korodovaného vápence	30,73	26,3	n
Imitace korodované vápenné omítky	30,89	28,65	22.2-26.6

3.4. Aplikace konsolidantů

Konsolidanty byly nanášeny na suché vzorky v laboratorních podmínkách. Vzorky byly ošetřeny metodou vzlínání a nátěrem, aby se mohl porovnat a zhodnotit vliv techniky nanášení na absorpci a následnou konsolidaci.

Vzorky určené k ošetření vzlínáním byly položeny na filtrační papír a vloženy do Petriho misek, do nichž bylo nalito 25 ml příslušného konsolidantu. Po několika minutách byl konsolidant vzorkem zcela pohlčen.

Část vzorků byla ošetřena nátěrem. Na vzorky bylo nanášeno štětcem 25 ml konsolidantu. Množství 25 ml bylo stanoveno jako maximální množství konsolidantu, které je schopen povrch vzorku najednou přijmout. Část těchto vzorků byla před aplikací konsolidantu předpenetrována ethanolem nebo isopropanolem (5 ml), aby se mohl porovnat a zhodnotit jejich vliv na penetraci konsolidantu do zpevňovaného materiálu. Tyto vzorky jsou označeny IP-25 pen. E, E-25 pen E, IP-25 pen. IP a IP-25 pen. IP. Část vzorků byla po nanášení zpevňovacího prostředku ošetřena nátěrem destilované vody (5 ml) s cílem sledovat možný vliv vody na změnu barevnosti konsolidovaného vzorku a vzniku zákalů. Tyto vzorky jsou označeny IP-25 after H₂O a E-25 after H₂O.

První 3 dny po ošetření byly konsolidované vzorky zakryty igelitovou fólií, aby se rozpouštědlo vypařovalo pomaleji. Poté byly vzorky ponechány v laboratorních podmínkách do vyschnutí a následně uloženy na 1 měsíc do uzavřených nádob s CO₂ a pravidelně vlhčeny.

3.5. Metody měření

3.5.1. Test hloubky penetrace

Byl proveden test hloubky penetrace konsolidantu za použití fenolftaleinového indikátoru. Zkušební vzorky byly rozříznuty na polovinu a na řez vzorků byl nanesen v celé šíři indikátor. Byla sledována změna zabarvení.

3.5.2. Transmisní ultrazvukové měření

Princip metody spočívá v měření rychlosti přechodu longitudální vlny (p-vlny) zkoumaným materiálem. Rychlost uz-signálu (ultrazvukového signálu) je pro daný materiál charakteristickou veličinou. V masivnějších horninách s vyšší mírou stmelení je rychlost ultrazvuku vyšší než v horninách poréznějších, obvykle méně stmelených. Tato souvislost platí i mezi stejným typem zvětrané a nezvětrané horniny. V poškozených, korodovaných kamenných objektech, jejich částech nebo vrstvách, je proto rychlost ultrazvuku nižší než v nepoškozených, „zdravých“ objektech resp. jeho částech. V případě existence poškození, nehomogenit a trhlin je signál zpomalený, deformovaný nebo neprochází vůbec.

Měřením se zjišťuje čas t přechodu uz-signálu zkoumaným objektem o tloušťce d .

Z naměřeného času t a vzdálenosti (tloušťky) d lze rychlost v vypočítat dle vztahu :

$$v = d/t \quad (\text{m/s}) \text{ příp. } (\text{km/s})$$

v - rychlost uz

d - měřená vzdálenost

t - čas přechodu signálu

Vlastní měření bylo provedeno přístrojem USME-C (fa. Krompholz, BRD) s měřicí frekvencí 250 kHz. Jako spojovací materiál pro přiložení sond byl použitý trvale plastický tmel na bázi silikonového kaučuku (bez přísadky změkčovadel).

3.5.3. Měření barevných změn po ošetření konsolidanty

Pro přesné zjištění změn barevnosti povrchu byl použitý přenosným spektrofotometr Minolta CM 2006 (J). Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření výsledek je průměrem těchto měření.

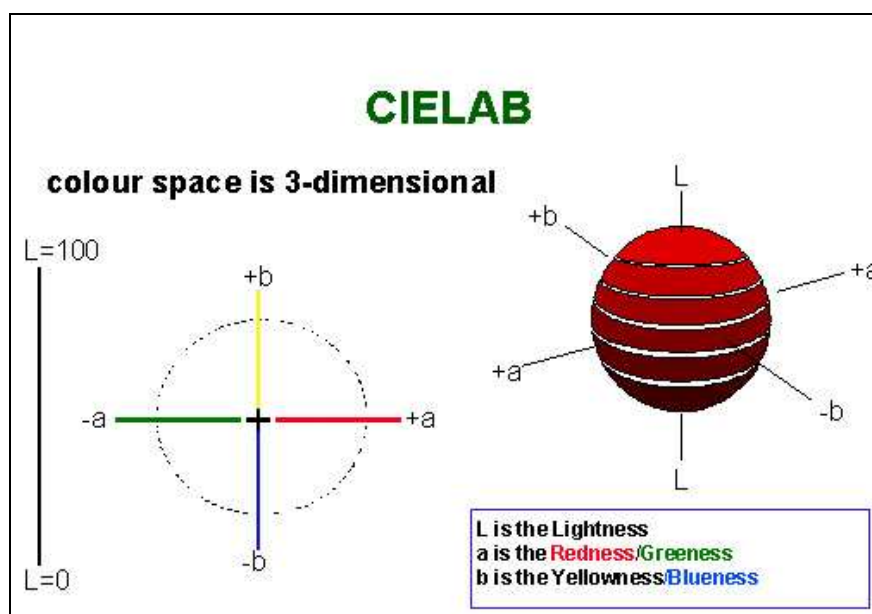
Pro měření byl zvolen systém CIELAB založen na klasifikaci barevnosti v systému koordinát L^*, a^*, b^*

L^* – jas

a^* – hodnota červené

b^* – hodnota žluté

Obrázek 3: Schematické znázornění klasifikace barev v systému CIELAB



Odchylka resp. změny barevnosti se nejčastěji vyjadřují jako hodnota ΔE (bezrozměrné číslo) – souhrnná hodnota barevných změn.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

4. Výsledky a diskuse

4.1. Hloubka penetrace

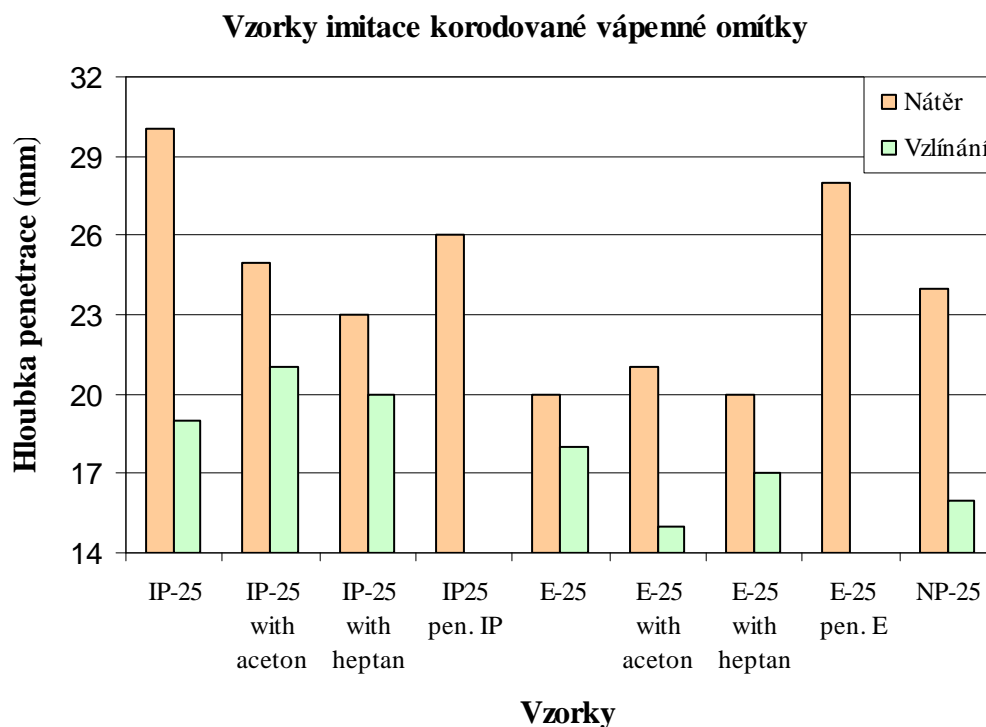
Tabulka 7: Hloubka penetrace u vzorků korodované vápenné omítky

Hloubka penetrace (mm) - korodovaná omítka		
Vzorek	<i>nátěr</i>	<i>vzlínání</i>
IP-25	30	19
IP-25 with acetone	25	21
IP-25 with heptan	23	20
IP25 pen. IP	26	-
E-25	20	18
E-25 with acetone	21	15
E-25 with heptan	20	17
E-25 pen. E	28	-
NP-25	24	16

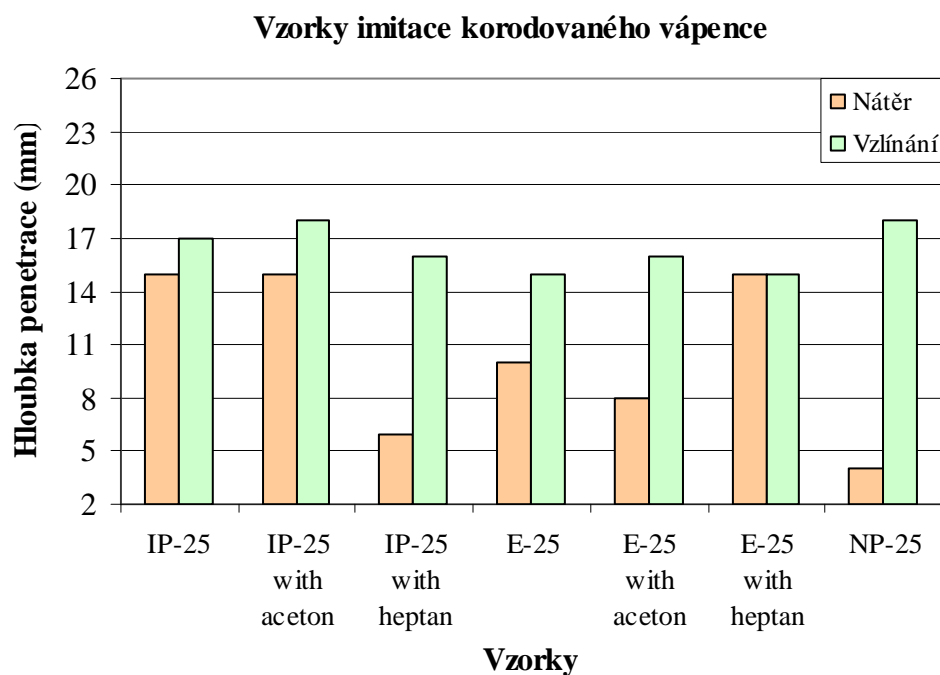
Tabulka 8: Hloubka penetrace u vzorků korodovaného vápence

Hloubka penetrace (mm) - korodovaný vápenc		
Vzorek	<i>nátěr</i>	<i>vzlínání</i>
IP-25	15	17
IP-25 with acetone	15	18
IP-25 with heptan	6	16
IP25 pen. IP	0	-
E-25	10	15
E-25 with acetone	8	16
E-25 with heptan	15	15
E-25 pen. E	0	-
NP-25	4	18

Graf 2: Hloubka penetrace u vzorků korodované vápenné omítky



Graf 3: Hloubka penetrace u vzorků korodovaného vápence



Testované nanosoly (střední velikost částic 150 nm) pronikají lépe do „hroboporézních“ materiálů. Zdá se tedy, že z tohoto důvodu jsou CaLoSilové disperze vhodné zejména ke konsolidaci vysoce korodovaných materiálů nebo materiálů s hrubými póry (vápenná omítka, vápenec).

Celkově je mezi druhy CaLoSilových disperzí patrný malý pouze rozdíl hloubky penetrace. Nepatrně lepší výsledky byly u vzorků imitujících korodovanou omítku dosaženy metodou nátěru, avšak u vzorků imitujících korodovaný vápenec lépe konsolidanty pronikaly metodou vzlínání. Obecně lepší penetraci vykazovaly konsolidanty do vzorků imitujících korodovanou omítku (průměrně do hloubky 15-20 mm) než do vzorků imitujících korodovaný vápenec. Jedním z důvodů tohoto rozdílu by mohl být podíl distribuovaných zrn vápencové drtě v připravených vzorcích. Rozdíly mezi účinky konsolidace by mohly být zřetelnější při použití více koncentrovaných konsolidantů.

Ukázalo se, že nahrazení části rozpouštědla acetonem či heptanem nepřineslo zásadní rozdíl. Ani předpenetrace ethanolem nebo isopropanolem nemá na hloubku penetrace podstatný vliv.

4.2. Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty

Tabulka 9: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaná omítka – nátěr

Korodovaná omítka - nátěr							ΔE
Vzorek	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	
Referenční vzorek	72,53	4,06	14,25				
E-25	71,63	4,73	14,39	0,9	-0,67	-0,14	1,13
E-25 with aceton	71,64	4,85	15,46	0,89	-0,79	-1,21	1,70
E-25 with heptan	72,3	4,58	14,76	0,23	-0,52	-0,51	0,76
E-25 after H2O	73,2	2,9	14,21	-0,67	1,16	0,04	1,34
IP-25	74,76	3,75	13,8	-2,23	0,31	0,45	2,30
IP-25 with aceton	73,59	4,5	15,3	-1,06	-0,44	-1,05	1,56
IP-25 with heptan	74,39	3,77	13,2	-1,86	0,29	1,05	2,16
IP-25 after H2O	73,08	4,3	13,63	-0,55	-0,24	0,62	0,86
NP-25	76,02	3,77	13,79	-3,49	0,29	0,46	3,53

Tabulka 10: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaný vápenec – nátěr

Korodovaný vápenec - nátěr							
Vzorek	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Referenční vzorek	87,46	1,18	9,68				
E-25	87,3	1,26	10,15	0,16	-0,08	-0,48	0,51
E-25 with aceton	88,26	1,19	9,83	-0,8	-0,01	-0,15	0,81
E-25 with heptan	88,17	1,2	9,6	-0,71	-0,02	0,08	0,71
E-25 after H2O	88,2	1,2	9,72	-0,74	-0,02	-0,04	0,74
IP-25	87,76	1,13	9,92	-0,3	0,05	-0,24	0,39
IP-25 with aceton	88,43	1,21	10,52	-0,97	-0,03	-0,84	1,28
IP-25 with heptan	88,57	1,09	9,49	-1,11	0,09	0,19	1,13
IP-25 after H2O	87,39	1,17	10,18	0,07	0,01	-0,5	0,50
NP-25	88,47	1,23	9,84	-1,01	-0,05	-0,16	1,02

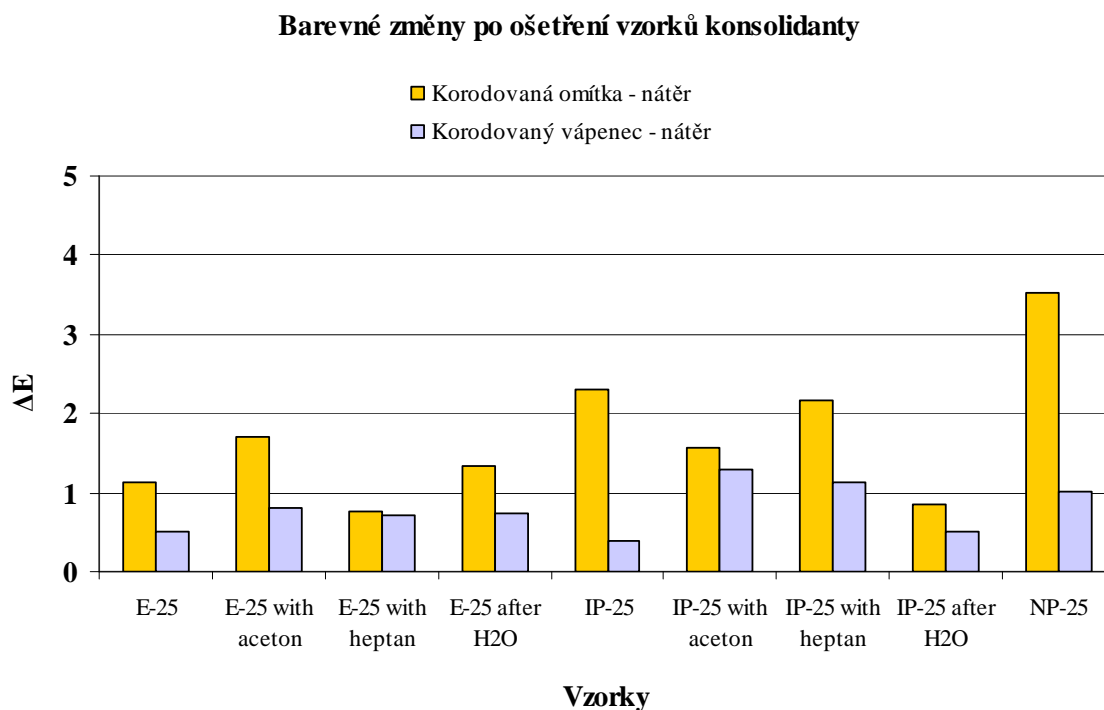
Tabulka 11: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaná omítka – vzlínání

Korodovaná omítka - vzlínání							
Vzorek	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Referenční vzorek	72,53	4,06	14,25				
E-25	70,88	4,74	15,06	1,65	-0,68	-0,81	1,96
E-25 with aceton	72,41	4,5	14,01	0,12	-0,44	0,24	0,52
E-25 with heptan	72,01	4,67	14,54	0,52	-0,61	-0,29	0,85
IP-25	71,31	4,66	14,85	1,22	-0,6	-0,6	1,49
IP-25 with aceton	70,86	4,77	14,67	1,67	-0,71	-0,42	1,86
IP-25 with heptan	72,11	4,35	14,57	0,42	-0,29	-0,32	0,60
NP-25	71,65	4,58	14,69	0,88	-0,52	-0,44	1,11

Tabulka 12: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty, korodovaný vápenec – vzlínání

Korodovaný vápenec - vzlínání							
Vzorek	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Referenční vzorek	87,46	1,18	9,68				
E-25	87,16	1,32	9,93	0,3	-0,14	-0,25	0,41
E-25 with aceton	87,3	1,27	9,94	0,16	-0,09	-0,26	0,32
E-25 with heptan	87,43	1,31	10,25	0,03	-0,13	-0,57	0,59
IP-25	87,54	1,29	9,85	-0,08	-0,11	-0,17	0,22
IP-25 with aceton	87,04	1,35	10,23	0,42	-0,17	-0,56	0,72
IP-25 with heptan	87,24	1,33	9,99	0,22	-0,15	-0,32	0,42
NP-25	87,52	1,24	9,89	-0,06	-0,06	-0,22	0,24

Graf 4: Barevné změny po ošetření vzorků konsolidanty



Výsledky měření barevných změn na povrchu zpevněných vzorků, ukazují, že u vzorků imitujících korodovanou vápennou omítku jsou barevné změny více výrazné než u vzorků imitujících korodovaný vápenec. Tento rozdíl je zřejmě způsoben rozdílem barevnosti obou typů vzorků – vzorky imitující korodovanou omítku jsou tmavší (světle okrové) a vzorky imitující korodovaný vápenec jsou téměř bílé. Naměřené hodnoty však nepřekračují v žádné testované sérii hodnotu 5 (ΔE), která je z hlediska viditelných změn barevnosti považována za limitní.

Pouze ve třech případech jsou naměřené hodnoty větší než 2. Jedná se o konsolidanty IP-25, IP-25 with heptan a NP-25 aplikované na vzorky imitující korodovanou omítku. Skutečnost, že barevné změny nejsou pozorovatelné pouhým okem, byla tedy naměřenými výsledky potvrzena.

4.3. Transmisní ultrazvukové měření

Tabulka 13: Ultrazvuková transmise – referenční vzorky

Ultrazvuková transmise					
Referenční vzorky					
	směr	t (s)	tkor (s)	d (m)	v (m/s)
Korodovaná omítka 1	A	21,9	20,5	5	2,44
	B	22,5	21,1	5	2,37
	C	23,1	21,7	5	2,3
	D	22,7	21,3	5	2,35
Korodovaná omítka 2	A	24	22,6	5	2,21
	B	24,1	22,7	5	2,2
	C	24,2	22,8	5	2,19
	D	28	26,6	5	1,88
Korodovaný vápenec 1	A	18,5	17,1	5	2,92
	B	18	16,6	5	3,01
	C	18,2	16,8	5	2,98
	D	18,9	17,5	5	2,86
Korodovaný vápenec 2	A	16,2	14,8	5	3,38
	B	16	14,6	5	3,42
	C	16,8	15,4	5	3,25
	D	16,4	15	5	3,33

Tabulka 14: Ultrazvuková transmise – korodovaný vápěnc

Ultrazvuková transmise												
Korodovaný vápěnc - nátěr					Korodovaný vápěnc - vzlínání							
	směr	t (s)	tkor (s)	d (m)	v (m/s)		směr	t (s)	tkor (s)	d (m)	v (m/s)	
IP-25	A	42,7	41,3	7	1,69	IP-25/3	A	51,6	50,2	5,8	1,16	
	B	44,3	42,9	6,9	1,61		B					
	C	23,9	22,5	3,1	1,38		C	26,3	24,9	2,7	1,08	
	D	23,4	22	3,1	1,41		D	23,9	22,5	2,7	1,2	
IP-25 with aceton/2	A	42,5	41,1	6,7	1,63	IP-25/1	A	49,2	47,8	5,8	1,21	
	B	44	42,6	6,4	1,5		B	51,3	49,9	6	1,2	
	C	22,2	20,8	2,8	1,35		C	23,3	21,9	2,2	1	
	D	23,1	21,7	2,8	1,29		D	26,9	25,5	2,9	1,14	
IP-25 with heptan/2	A	41,9	40,5	6,8	1,68	IP-25 with aceton/2	A	50	48,6	6,5	1,34	
	B	44,4	43	6,7	1,56		B	48,5	47,1	5,9	1,25	
	C	22,8	21,4	3	1,4		C	25,3	23,9	2,9	1,21	
	D	22	20,6	3	1,46		D	26,1	24,7	2,9	1,17	
IP-25 pen. IP/1	A	54,4	53	6,7	1,26	IP-25 with heptan/1	A	43,2	41,8	6,5	1,56	
	B	56,8	55,4	6,4	1,16		B	44,9	43,5	6,2	1,43	
	C	28,4	27	3	1,11		C	24,4	23	3,1	1,35	
	D	27	25,6	3	1,17		D	23,2	21,8	3,1	1,42	
IP-25 pen. E/2	A	40,5	39,1	6,1	1,56	IP-25 pen. IP	A	53,3	51,9	6,9	1,33	
	B						B	54,9	53,5	6,9	1,29	
	C	13,7	12,3	1,7	1,38		C	31,5	30,1	3,5	1,16	
	D	11,7	10,3	1,3	1,26		D	32,3	30,9	3,5	1,13	
E-25/1	A	45,9	44,5	6,3	1,42	IP-25 pen. E/2	A	n	n	n	n	
	B	44,8	43,4	5,5	1,27		B	n	n	n	n	
	C	26,4	25	3	1,2		C	n	n	n	n	
	D	26,5	25,1	3	1,2		D	n	n	n	n	
E-25 pen. E/2	A	41,9	40,5	6,5	1,6	E-25	A	48,9	47,5	6,9	1,45	
	B	44,3	42,9	6,4	1,49		B	50,2	48,8	6,8	1,39	
	C	23,1	21,7	3	1,38		C	25,2	23,8	3,1	1,3	
	D	23,2	21,8	3	1,38		D	25,6	24,2	3	1,24	
E-25 pen. IP/3	A	43,7	42,3	6,4	1,51	E-25 pen. E	A	51,2	49,8	7	1,41	
	B	44	42,6	6,4	1,5		B	52,3	50,9	7	1,38	
	C	20,4	19	2,6	1,37		C	25,9	24,5	3,1	1,27	
	D	21,9	20,5	3	1,46		D	26,3	24,9	3,1	1,24	
E-25 with aceton/2	A	40,5	39,1	6,5	1,66	E-25 pen. IP	A	48,1	46,7	6,9	1,48	
	B	44,5	43,1	6,5	1,51		B	50,6	49,2	6,9	1,4	
	C	22,6	21,2	3	1,42		C	24,9	23,5	3,1	1,32	
	D	21,3	19,9	2,9	1,46		D	24,2	22,8	3,1	1,36	
NP-25/3	A	44,9	43,5	6,6	1,52	E-25 with aceton/3	A	50,3	48,9	6,9	1,41	
	B	44,7	43,3	6,7	1,55		B	51,2	49,8	6,9	1,39	
	C	23,5	22,1	3,3	1,49		C	26,1	24,7	3,1	1,26	

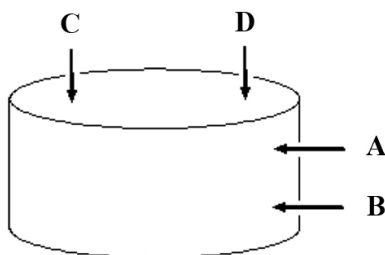
	D	23,2	21,8	3,3	1,51		D	25,7	24,3	3,1	1,28
E-25 with heptan/3	A	43,7	42,3	6,4	1,51	NP-25/3	A	53,8	52,4	6,9	1,32
	B	46,8	45,4	6,4	1,41		B	55,2	53,8	6,9	1,28
	C	25,2	23,8	3,2	1,34		C	28,1	26,7	2,9	1,09
	D	24,8	23,4	3,2	1,37		D	27,4	26	2,9	1,12
E-25 after H2O/3	A	42,3	40,9	6,6	1,61	E-25 with heptan/1	A	46,8	45,4	6,3	1,39
	B	45,1	43,7	6,7	1,53		B	48,8	47,4	5,9	1,24
	C	22,5	21,1	3,1	1,47		C	24,8	23,4	2,9	1,24
	D	23,7	22,3	3,1	1,39		D	25,1	23,7	2,9	1,22

Tabulka 15: Ultrazvuková transmise – korodovaná omítka

Ultrazvuková transmise											
Korodovaná omítka - nátěr						Korodovaná omítka - vzlínání					
	směr	t (s)	tkor (s)	d (m)	v (m/s)		směr	t (s)	tkor (s)	d (m)	v (m/s)
IP-25/1	A	41,9	40,5	6,6	1,63	IP-25/1	A	43,9	42,5	6,5	1,53
	B	40,4	39	6,7	1,72		B	39	37,6	6,3	1,68
	C	21,5	20,1	2,9	1,44		C	25	23,6	3	1,27
	D	22,9	21,5	2,9	1,35		D	25,1	23,7	3	1,27
IP-25 with acetone/3	A	40,7	39,3	6,6	1,68	IP-25 with acetone/1	A	33,2	31,8	5,2	1,64
	B	38,5	37,1	6,5	1,75		B	39	37,6	6,4	1,7
	C	21,8	20,4	3	1,47		C	22,4	21	3	1,43
	D	21,1	19,7	3,1	1,57		D	23,9	22,5	3	1,33
IP-25 with heptan/1	A	42,7	41,3	6,9	1,67	IP-25 with heptan/1	A	41,4	40	6,5	1,63
	B	44,4	43	7	1,63		B	41,1	39,7	6,6	1,66
	C	24,6	23,2	3	1,29		C	18,7	17,3	2,5	1,45
	D	24,7	23,3	2,9	1,24		D	18,8	17,4	2,4	1,38
IP-25 pen. E/1	A	40,4	39	6,5	1,67	IP-25 pen. IP	A	44,1	42,7	7	1,64
	B	39,3	37,9	6,6	1,74		B	45,8	44,4	7	1,58
	C	21,8	20,4	3	1,47		C	24,8	23,4	3,1	1,32
	D	21,9	20,5	3	1,46		D	25,6	24,2	3,1	1,28
E-25 pen. IP	A	44,5	43,1	6,9	1,6	IP-25 pen. E/2	A	n	n	n	n
	B	40,1	38,7	6,9	1,78		B	n	n	n	n
	C	26,2	24,8	3,2	1,29		C	n	n	n	n
	D	25,5	24,1	3,2	1,33		D	n	n	n	n
E-25 pen. E/2	A	40,2	38,8	6,8	1,75	E-25/3	A	32	30,6	4,8	1,57
	B	41,7	40,3	6,6	1,64		B				
	C	23,6	22,2	2,9	1,31		C	17,7	16,3	2	1,23
	D	22	20,6	3	1,46		D	19	17,6	2,1	1,19
E-25 with acetone/1	A	37,5	36,1	6,6	1,83	E-25 pen. E	A	44,9	43,5	7	1,61
	B	36,1	34,7	6,3	1,82		B	47,1	45,7	6,9	1,51
	C	19,6	18,2	2,8	1,54		C	26	24,6	3,1	1,26
	D	20,8	19,4	2,9	1,49		D	24,9	23,5	3,1	1,32
NP-25/2	A	38,7	37,3	6,6	1,77	E-25 with acetone/3	A	45,1	43,7	7,1	1,62
	B	36	34,6	6,6	1,91		B	46,7	45,3	7,1	1,57

	C	18,8	17,4	2,9	1,67		C	25,4	24	3,1	1,29
	D	21	19,6	3	1,53		D	24,9	23,5	3,2	1,36
E-25 with heptan/3	A	37,8	36,4	6,3	1,73	NP-25/1	A	42,6	41,2	6,6	1,6
	B	38,2	36,8	5,6	1,52		B	38,3	36,9	4,5	1,22
	C	26	24,6	3,3	1,34		C	25,8	24,4	3	1,23
	D	25,7	24,3	3,3	1,36		D	26,1	24,7	3	1,21
E-25 after H ₂ O/2	A	39,4	38	6,3	1,66	E-25 with heptan/3	A	40,4	39	6,5	1,67
	B	39,2	37,8	6,4	1,69		B	45,8	44,4	6	1,35
	C	19	17,6	2,2	1,25		C	25,5	24,1	3,1	1,29
	D	17,8	16,4	2,3	1,4		D	26,2	24,8	3,1	1,25

Každý vzorek byl měřen 4x a to ze dvou stran a na každé straně ze dvou poloh. Body A a B se měřily v délce a body C a D v šířce připraveného vzorku.



Z výsledků ultrazvukového měření není možné navzdory systematickému měření vyvodit jednoznačný závěr. Velký rozptyl naměřených hodnot neumožňuje jednotnou interpretaci i v rámci referenčních (nekonsolidovaných) vzorků. Není proto možné porovnat, který konsolidant je více či méně efektivní. Z toho vyplývá, že pouze jednorázové ošetření vzorků zvoleným typem konsolidantu pravděpodobně nebude v případě silně korodovaných materiálů dostačující. Proto bude vhodné v budoucím zkoumání vzorky napouštět zpevňovacím prostředkem opakovaně.

5. Závěr

V současnosti je na trhu dostupný velký počet různých zpevňovacích prostředků na bázi akrylátových pryskyřic, derivátů celulózy či organokřemičitanů, avšak ty neposkytují karbonátová pojiva, ale vnášejí do zpevňovaných karbonátových materiálů cizorodé látky.

Kritérium tzv. materiálové kompatibility s karbonátovými materiály sice splňuje vápenná voda, avšak její zpevňovací účinky jsou velmi malé a navíc je její aplikace spojena s opakovaným výrazným zavlhčením zpevňovaného materiálu.

Snahy najít vhodný konsolidant, který by umožňoval nahradit chybějící pojivo karbonátových materiálů se posledních letech projevily i v oblasti vývoje tzv. nanomateriálů.

Z dostupných publikací vyplývá, že již od konce devadesátých let je tato snaha naplňována, avšak zkoumání nedospěla k uceleným výsledkům a nepodařilo se vyvinout prostředek, který by se na trhu prosadil. První komerčně dostupný konsolidant založený na nanočásticích hydroxidu vápenatého vyrábí firma IBZ-Freiberg a tento prostředek se nazývá CaLoSiL[®]. Narozdíl od vápenné vody je CaLoSiL[®] koloidní disperze, jež obsahuje částice hydroxidu vápenatého o střední velikosti 150 nm rozptýlené v alkoholu. Obsah částic v této disperzi může dosáhnout až 50 g/l.

Bylo provedeno předběžné zkoumání vlastností tohoto nového prostředku s cílem porovnat a nastínit ze sedmi nabízených variant CaLoSiL[®]u, ty nejvhodnější ke konsolidaci vápenných omítek a pro další zkoumání v rámci projektu Stonecore. Byl sledován vliv těchto konsolidantů na vlastnosti připravených laboratorních vzorků imitujících korodovanou vápennou omítku a korodovaný vápenec.

Předběžné zkoušky ukázaly, že všechny konsolidanty CaLoSiL[®] 25 dobře penetrují do materiálů s hrubší porositou a jsou účinné při konsolidaci vysoce korodovaných materiálů. Celkově je mezi druhy CaLoSiL[®]ových disperzí patrný malý rozdíl hloubky penetrace a zpevňujícího účinku. Disperze nepatrně lépe penetrují do zpevňovaného materiálu metodou nátěru. U silně degradovaných materiálů je konsolidační efekt nízký. Nízký zpevňující účinek by mohl být zlepšen použitím vyšších koncentrací nanosolů nebo opakovaním aplikace. Předpenetrace ethanolem nebo isopropanolem nemá na hloubku penetrace podstatný vliv. Další zkoušky budou předmětem běžícího projektu a dalšího bádání.

Nanosupenze na bázi hydroxidu včetně prostředků řady CaLoSiL[®] se jeví jako jedna z perspektivních možností konsolidace karbonátových materiálů, zejména vápenných omítek. Přes řadu ještě nevyjasněných otázek, lze už v této chvíli konstatovat, že finální zpevňující látkou je uhličitán vápenatý bez vzniku vedlejších produktů, nedochází k zavlhčování zpevňovaného materiálu a konsolidační účinek je významně vyšší než v případě aplikace stejného množství vápenné vody.

6. Literatura

- [1] Přehled středoškolské chemie, kolektiv autorů, vydalo SPN-pedagogické nakladatelství a.s., Praha. 1995.
- [2] Kubička R., Zelinger J., Výkladový slovník – malířství, grafika, restaurování. Praha. 2004.
- [3] Rovnaníková Pavla, Omítky, Vydala společnost pro technologie ochrany památek. Praha, 2002.
- [4] Bayer K., Skripta výuky technologie restaurování. (nepublikované studijní materiály)
- [5] Zelinger J., Šimůnková E., Kotlík P., Chemie v práci konzervátora a restaurátora.
- [6] Hladíková A., Porovnání účinnosti konsolidantů při zpevňování vápenných omítek. Diplomová práce. VŠCHT Praha. 2006.
- [7] Dei L., Giorgi R., Baglioni P., A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol., Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2000.
- [8] Dei L., Giorgi R., Ambrosi M., Neto Ch., Baglioni P., Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2001.
- [9] Dei L., Giorgi R., Ambrosi M., Neto Ch., Baglioni P., Stable dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in aliphatic alcohols: properties and application in cultural heritage conservation, Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2001.
- [10] Delfort B., Born M., Cuivé A., Barré L., Colloidal Calcium Hydroxide in Organic Medium: Synthesis and Analysis, Institut Français du Pétrole, 1-4 av de Bois.Préau, Rueil Malmaison, France. 1997.
- [11] Ziegenbalg G., CaLoSil® - nový produkt na zpevňování a konzervaci na bázi nano-vápna., IBZ-Freiberg.
- [12] Born M.,Chive A., Delfort B., Colloidal calcium hydroxide, its preparation and uses, Patent:5756432, May, 1998, <http://www.freepatentsonline.com/5756432.html>

-
- [13] MARIE ŠIŠKOVÁ, LIDMILA BARTOVSKÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. c2005 [cit. 2009-06-14]. Dostupný z WWW:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_system.html
- [14] Proposal for collaborative project: FP7-NMP-2007-SME-1, STONECORE
- [15] MARIE ŠIŠKOVÁ, LIDMILA BARTOVSKÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. c2005 [cit. 2009-06-14]. Dostupný z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/agregace.html>.
- [16] *INGENIEURBUERO Dr. Ziegenbalg GbR* [online]. c2009 [cit. 2009-07-19].
Dostupný z WWW: <<http://www.ibz-freiberg.de/ingenieurbuero-englisch/index.php>>.

7. Fotografie

Fotografie 1: Vzorek imitující korodovanou vápennou omítku



Fotografie 2: Vnitřní struktura vzorku imitujícího korodovanou vápennou omítku



Fotografie 3: Vzorek imitující korodovaný vápenec



Fotografie 4: Povrchová struktura vzorku imitujícího korodovanou vápennou



Fotografie 5: Calosil v různých koncentracích



Foto: <http://www.ibz-freiberg.de/nanomaterialien.php>

Fotografie 6: Aplikace konsolidantu metodou nátěru



Fotografie 7: Vzorek imitující korodovanou omítku po aplikaci konsolidantu metodou nátěru a vybarvení hloubky penetrace pomocí fenolftaleinového indikátoru.



Fotografie 8: Vzorek imitující korodovaný vápenec po aplikaci konsolidantu metodou vzlínání a vybarvení hloubky penetrace pomocí fenolftaleinového indikátoru.

