



národní
úložiště
šedé
literatury

Zpevnění bělavého degradovaného porézního vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu

Slížková, Zuzana
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-200857>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 06.08.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

v y d á v á

OSVĚDČENÍ

č. 4

o uznání uplatněného Památkového postupu
v souladu s podmínkami „Metodiky hodnocení výsledků výzkumu a vývoje“

Název Památkového postupu: Zpevnění bělavého degradovaného porézního
vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu

Autorský kolektiv: Ing. Zuzana Slížková, Ph.D., Mgr. Dita Frankeová

Příjemce podpory na jejímž základě byl Památkový postup vytvořen:
Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR

Dedikace: Projekt NAKI: „Nové materiály a technologie pro konzervaci povrchů
památkových objektů a preventivní památkovou péči“
Identifikační kód projektu: DF11P01OVV012

Uživatelé Památkového postupu v praxi: Uživateli Památkového postupu
budou restaurátoři, technologové a pracovníci památkové péče.

V Praze dne 5. 10. 2015

Ing. Martina Dvořáková
ředitelka Odboru výzkumu a vývoje MK







Akademie věd ČR
Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i.
Evropské centrum excelence ARCCHIP
Centrum Excellence Telč



ZPEVNĚNÍ BĚLAVÉHO DEGRADOVANÉHO PORÉZNÍHO VÁPENCE SUSPENZÍ NANOČÁSTIC HYDROXIDU VÁPENATÉHO V ALKOHOLU

PAMÁTKOVÝ POSTUP pro záchranu a zachování objektu kulturního dědictví

Výsledek řešení projektu *Nové materiály a technologie pro konzervaci povrchů památkových objektů a preventivní památkovou péči*

Identifikační kód projektu: DF11P01OVV012 programu NAKI Ministerstva kultury ČR

Autorky: Ing. Zuzana Slížková Ph.D. a Mgr. Dita Frankeová
Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i., Prosecká 76, 190 00 Praha 9

Oponenti: doc. dr. Maja Popovac, Univerzita Džemala Bijediće v Mostaru
Mgr. Antonín Šimčík, Národní zemědělské muzeum v Praze

Interní identifikační kód památkového postupu (evidenční značka přidělená tvůrcem výsledku):
PP-NAKI12-NVK



Praha

září 2015

I. Cíl památkového postupu

Cílem památkového postupu je záchrana a zachování objektu kulturního dědictví. V případech, kdy materiálem objektu kulturního dědictví je bělavý porézni vápenec a soudržnost (pevnost) vápence je nedostatečná, takže dochází k postupnému ubývání materiálu, a tím ke ztrátě hodnot objektu kulturního dědictví, je nutné zpevnit degradovaný vápenec a zachránit či zachovat objekt kulturního dědictví zlepšením jeho mechanických a dalších fyzikálních vlastností. Navržený památkový postup popisuje postup zpevnění degradovaného porézniho vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu.

II. Vlastní popis památkového postupu

Památkový postup je určen pro využití při restaurování objektů, kde se vyskytuje jako materiál bělavý porézni typ vápence a tento materiál je natolik nesoudržný (málo pevný), že vyžaduje zpevnění. Pro záchranu a zachování objektu kulturního dědictví je v takovém případě nutné provést zásah vedoucí ke zpevnění nesoudržného materiálu a prodloužit tak životnost poškozeného materiálu. Obvyklým postupem zpevnění vápence je jeho napuštění zpevňujícím (konsolidačním) kapalným materiálem, který obsahuje vhodné budoucí pojivo nesoudržných složek kamene. Toto pojivo v kameni po odpaření rozpouštědla působením vzduchu a vlhkosti ztvdne a zároveň propojí částice vápence. Je žádoucí, aby zpevňující materiál (konsolidant) měl takové vlastnosti (viskozitu, velikost částic, povrchové napětí) umožňující jeho průnik do kamene do hloubky několika mm až cm, což je nejčastější tloušťka materiálu, vyžadující zpevnění. Zároveň je důležité, aby nové pojivo bylo jak funkční (způsobilo zvýšení pevnosti ošetřené vápence) tak přijatelné i z jiných hledisek (mělo co nejpodobnější chemické a fyzikální vlastnosti původnímu pojivu, nezpůsobovalo přímo či nepřímo poškození ošetřené horniny a možné komplikace v kontextu péče a zachování objektu).

Vápence, které jsou popsáným způsobem poškozeny (degradovány) ve své povrchové vrstvě, a které mají vhodnou velikost pórů, tzn., že obsahují póry nebo praskliny s průměrem větším než jeden mikrometr, je možné zpevnit zpevňujícím (konsolidačním) prostředkem, který obsahuje hydroxid vápenatý ve formě částic o velikosti stovek nanometrů. Částice hydroxidu vápenatého jsou v konsolidačním prostředí dispergovány (rozptýleny) v ethanolu. Výsledná suspenze (nebo též disperze, koloidní roztok, sol) nano-částic hydroxidu vápenatého v ethanolu může mít různou koncentraci a může se aplikovat do poškozeného vápence jednou nebo vícekrát v různém množství, podle koncentrace prostředku a podle vlastností kamene (absorpční kapacita kamene je odvozená od pórovitosti kamene). Komerčních konsolidačních prostředků obsahujících nanočástice hydroxidu vápenatého v alkoholu je více, navržený památkový postup využívá konsolidačního prostředku CaLoSil® E25 (výrobce fa IBZ-Freiberg, Ingenieurbüro Dr. Ziegenbalg GbR). Tento prostředek obsahuje vápenné částice velikosti 50x až 100x menší než je velikost částic hydroxidu vápenatého připraveného tradičním způsobem (hašením páleného vápna). Koncentrace hydroxidu vápenatého je 25g v 1 l prostředku CaLoSil E 25. Pro zpevnění vápence je možné využít i méně koncentrovaný typ prostředku, CaLoSiL E 15, který obsahuje 15 g hydroxidu vápenatého v 1 l.

Formulaci památkového postupu zpevnění degradovaného porézniho vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v ethanolu předcházela laboratorní studie provedená autory Památkového postupu na porézni maastrichtském vápenci, na porézni typu kutnohorského vápence a na laboratorně připravených vzorcích imitujících degradovaný vápenec. Na základě výsledků těchto experimentů (viz kapitola VI. Zprávy o Památkovém postupu) i na základě informací z publikované odborné literatury o konsolidačním efektu nanovápenných

konsolidačních prostředků (viz kapitola V. Zprávy o Památkovém postupu) je navržen následující postup zpevnění degradovaného porézního vápence.

1) *Aplikační podmínky*

Památkový postup bude užíván pro záchranu a zachování objektů kulturního dědictví v případech, kdy materiálem objektu je bělavý porézní vápenec a soudržnost (pevnost) vápence je nedostatečná, takže dochází k postupnému ubývání materiálu, a tím ke ztrátě hodnot objektu kulturního dědictví. Zpevnění degradovaného porézního vápence suspenzí nano-částic hydroxidu vápenatého v ethanolu je možné v případech, kdy vápenec má vhodnou distribuci velikosti pórů umožňující penetraci konsolidačního prostředku na bázi suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého (vápence obsahuje póry nebo praskliny s průměrem větším než jeden mikrometr).

2) *Zjištění materiálových vlastností vápence*

Pro ověření vhodnosti použití suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého pro zpevnění konkrétního degradovaného vápence a pro posouzení účinku provedeného zpevnění se provedou následující zkoušky za účelem zjištění materiálových vlastností vápence, pokud nejsou dostupné v dokumentaci k objektu kulturního dědictví nebo z jiných zdrojů:

a) stanovení otevřené pórovitosti a velikost pórů (např. rtuťovou porozimetrií, vyšetřením nábrusu nebo výbrusu mikroskopicky, pórovitost hydrostatickým vážením po nasáknutí vodou). Pokud vápenec ve vrstvě, která má být ošetřena, obsahuje dostatečně velké póry nebo praskliny (s průměrem větším než jeden mikrometr, ideálně s průměrem větším než 10 mikrometrů) je použití postupu zpevnění s využitím suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v ethanolu vhodné. Naopak malý nebo žádný obsah pórů nebo prasklin vhodné velikosti v povrchové vrstvě vápence je signálem, že suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého není vhodným konsolidačním prostředkem pro daný materiál. Případná aplikace by pravděpodobně vedla k zadržení částic na povrchu materiálu a vytvoření vápenné vrstvy podobné vápennému nátěru.

Stanovení hodnoty otevřené pórovitosti slouží pro vyhodnocení efektu zpevnění. Lze zpevňovat i vápence s nízkou pórovitostí, pokud je velikost pórů dostatečná pro penetraci prostředku.

b) stanovení rychlosti absorpce vody povrchem degradovaného kamene (např. Karstenovou trubicí nebo měřením času potřebného pro vsáknutí určitého objemu vody aplikované na povrch vápence). Stanovení hodnoty rychlosti absorpce vody před konsolidací slouží pro vyhodnocení efektu zpevnění. Stanovení hodnoty rychlosti absorpce konsolidačního prostředku (vápenné nanosuspenze) povrchem vápence slouží k ověření penetračních schopností prostředku do vápence.

c) stanovení povrchové soudržnosti kamene (tzv. peeling testem). Slouží k vyhodnocení efektu zpevnění.

d) popis barvy (hodnocení pouhým okem nebo s využitím spektrofotometru). Slouží k vyhodnocení efektu zpevnění.

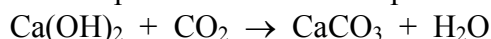
e) stanovení obsahu vlhkosti a zasolení kamene. Materiál, vhodný pro aplikaci suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého, by neměl před aplikací konsolidantu obsahovat zvýšený stupeň vlhkosti a zasolení, protože zatím není dostatečně prozkoumán vliv vody a vodorozpustných solí na výsledek konsolidace kamene suspenzí vápenných nanočástic. Vlhkost kamene před konsolidací by měla být v rozsahu rovnovážné vlhkosti odpovídající relativní vlhkosti vzduchu do 75%. Z důvodu nedostatku zkušeností se nedoporučuje aplikace nanosuspenze na zasolený kámen (se zvýšeným obsahem vodorozpustných solí dle klasifikace v normě ČSN P 73 0610), přestože v literatuře [Daehne a Herm 2013] je pozitivně hodnocena konsolidace sádrové malty i zasolené románské fresky vápennou nanosuspenzí CaLoSiL E 25.

Zatímco některé zkoušky se provádí přímo na povrchu objektu, některá uvedená laboratorní vyšetření jsou vázaná na možnost odebrat z objektu malé vzorky kamene.

Na základě provedených zkoušek rychlosti absorpce vody a konsolidantu povrchem vápence jsou zmapována místa s různou nasákavostí a optimalizováno množství a koncentrace prostředku pro aplikaci. Zkoušení a hodnocení materiálových vlastností ve vztahu k plánované konsolidaci je vhodné konzultovat s odborníkem (specialistou v oboru konzervačních technologií a vlastností historických stavebních materiálů).

3) *Aplikace suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého pro zpevnění degradovaného vápence*
Konsolidační prostředek CaLoSil E 25 se aplikuje při vhodných klimatických podmínkách (teplota vzduchu 10 - 25°C). Aplikace konsolidantu je nejvhodnější pomalým napouštěním povrchu pomocí stříčky nebo injekční stříkačky, v případech silněji degradovaného materiálu v několika cyklech. Každá další aplikace může být realizovaná po odpaření ethanolu z předchozí aplikace. Zpevňovací prostředek je aplikován do nasycení daného místa tak, aby nestékal a nezůstával nevsáklý na povrchu objektu, v záhybech apod. Případný přebytečný, nevsáklý kapalný konsolidant je odsáván buničinou, nebo jiným savým materiálem. V průběhu konsolidace je sledována spotřeba konsolidantu na jednotlivých ošetřovaných plochách a vyjádřena v litrech na metr čtvereční ošetřeného povrchu. Po každém dni, ve kterém proběhlo zpevnění, je vhodné ošetřený povrch překrýt polyethylenovou fólií, aby se zpomalil odpar rozpouštědla, zamezilo se zpětné migraci vápenných částic k povrchu a vzniku bílého zákalu uhličitánu vápenatého.

Po napuštění dochází do několika hodin k odpaření ethanolu a dále v přítomnosti oxidu uhličitého ve vzduchu ke karbonataci vneseného hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý. Ten je chemicky kompatibilní s původním karbonátovým materiálem a má funkci pojiva v poškozené hornině. Nanočástice hydroxidu vápenatého obsažené v suspenzi karbonatují na základě provedených experimentů rychle. Karbonatace je ukončena cca po několika dnech až týdnech, v závislosti na konkrétních podmínkách. Reakce probíhá podle rovnice:



4) *Kontrola barvy povrchu vápence po konsolidaci*

Negativním doprovodným jevem konsolidace vápennými suspenzemi může být vznik bílého povlaku na povrchu zpevňovaného materiálu. Jedná se o hydroxid vápenatý (po karbonataci o uhličitán vápenatý), nahromaděný na napuštěném povrchu. Vznik bílého zákalu souvisí také s rychlostí odpařování ethanolu. Rychlé odpaření rozpouštědla může způsobit zpětnou migraci nanočástic na povrch materiálu, např. v případě vysoké teploty vzduchu, nízké relativní vzdušné vlhkosti, větru. Vzniku bílého zákalu lze zamezit zpomalením odparu rozpouštědla pomocí zakrývání ošetřeného povrchu neprodyšnou fólií nebo smočením ošetřeného povrchu kamene vodou po každém cyklu napouštění. Před dalšími napouštěcími cykly by však měl být povrch kamene opět vyschlý. Dále je nutné aplikovat konsolidant od nižší koncentrace směrem k vyšší (také v případě horší savosti aplikovat prostředek s nižší koncentrací, CaLoSiL E 15) a odstranit případné přebytky konsolidantu na povrchu kamene pomocí vhodného savého materiálu.

5) *Hodnocení efektu zpevnění*

S určitým časovým odstupem (týden a více) je vhodné vyhodnotit efekt zpevnění provedením následujících zkoušek materiálových vlastností a porovnáním hodnot sledovaných parametrů před a po konsolidaci na stejném nebo podobném místě, a pokud je to možné, také porovnáním parametrů konsolidovaného a „zdravého“ (nedegradovaného) kamene (např. na čerstvé lomové ploše, nebo na vzorku odebraném z nepoškozeného místa na objektu). Výsledkem konsolidace by měl být návrat k původním materiálovým vlastnostem. Výsledky zpevnění jsou pozitivně hodnoceny, pokud došlo k prokazatelnému zvýšení soudržnosti vápence (lze hodnotit např. peeling testem, kdy odtržené množství kamene po konsolidaci je

nižší než před konsolidací na přibližně stejném místě, případně rovno nebo nižší než je odtržené množství „zdravého“ kamene). Peeling test není podpořen normou, ale doporučený standardizovaný postup byl oponován v řadě článků a je výsledkem výzkumu (Drdáček, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J.: *Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces*. Materials and Structures, 2012, Roč. 45, č. 4, s. 505-520. ISSN 1359-5997).

Nedestruktivně je možné hodnotit změnu rychlosti vsakování vody do povrchu vápence s využitím Karstenovy trubice nebo mikrotrubice pro přesné zjištění počáteční rychlosti vsakování vody. Měření se provádí před ošetřením, po ošetření a srovnává s referenční hodnotou zjištěnou na nedegradovaném místě kamene. Rychlost vsakování vody by měla po konsolidaci klesnout, zjištěná hodnota koeficientu kapilární absorpce by však po konsolidaci neměla být nižší o více než 50 % ve srovnání s hodnotou zjištěnou na referenční ploše nedegradovaného nebo dobře zachovaného kamene. Obdobně se doporučuje posoudit změnu pórovitosti kamene v ošetřené vrstvě a porovnat ji se stavem před zásahem a referenční hodnotou zdravého kamene. Po konsolidaci obvykle dochází ke snížení otevřené pórovitosti ve srovnání se stavem před konsolidací, ale ve srovnání se stavem zdravého kamene by hodnota otevřené pórovitosti ošetřeného kamene měla být obdobná (s mírou odchylky podle homogenity kamene 10-30 % rel.). Otevřenou pórovitost lze kontrolovat obrazovou analýzou mikroskopického snímku nábrusu (příčného řezu) z odebraného vzorku nebo ji změřit na odebraném vzorku pomocí rtuťové porozimetrie, ev. tzv. hydrostatickým vážením (vážení suchého vzorku a mokrého na vzduchu a pod vodou).

Barva povrchu kamene po konsolidaci se zjišťuje stejným způsobem jako před zásahem: pouhým okem nebo s využitím spektrofotometru. Konsolidace kamene suspenzí vápenných nanočástic by neměla vést ke změně barvy kamene viditelné okem, pokud pro konkrétní případ není pracovníky památkové péče stanoveno jinak.

Aplikovaná suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu po svém vyschnutí a vytvrdnutí (odpaření alkoholu a karbonatáci hydroxidu) nebrání aplikaci dalších materiálů včetně materiálů na vodné bázi nanášených v rámci dokončení restaurátorského procesu. Průběh zpevňování je dokumentován, jsou zaznamenána data o koncentraci prostředku, objemu naneseného prostředku na jednotku ošetřené plochy, počet aplikací, celkové množství aplikovaného prostředku, rozsah ošetřené plochy, teplota a vlhkost materiálu a ovzduší v průběhu procesu. Tyto informace jsou součástí restaurátorské zprávy a slouží pro dlouhodobé hodnocení efektů provedené konsolidace.

III. Popis ověření Památkového postupu v praxi

Památkový postup byl ověřen s pozitivním hodnocením restaurátorem-štukatérem BcA. Danielem Chadimem při restaurování sochy sv. Floriána, umístěné v obci Vratěnín na Vysočině při domě č. p. 29. Jednalo se o pozdně barokní práci (letopočet 1740), materiálem barokní sochy je organodetritický litavský porézni vápenec. Protokol o ověření Památkového postupu a dokumentace výsledků provedených zkoušek jsou uvedeny v příloze tohoto dokumentu.

III. 1. Návrh konkrétních uživatelů výsledku

Uživateli památkového postupu budou restaurátoři, technologové a pracovníci památkové péče.

IV. Seznam použité související literatury

ČSN 961509, EN 15898: Ochrana kulturního dědictví - Základní obecné termíny a definice; účinnost od 1. 9. 2012.

RILEM Commission 25-PEM, Tentative Recommendations, 1980. *Materials and Structures*, 13 (75).

Drdácký, M., Lesák, J., Slížková, Z., Pospíšil, S.: Studium povětrnostních vlivů a efektu hydrofobizace na kamenných fialách z chrámu sv. Barbory v Kutné Hoře. Simulace kombinovaných klimatických faktorů ve větrném tunelu – část 1. *Výzkumná zpráva UTAM AV ČR k projektu CIBHER podporovaného evropským grantem ARI využívajícího přístup ke klimatickému tunelu „Jules Verne“ v Nantes (Francie)*. Praha, leden 2005.

Tabasso, L.M., Simon, S.: Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. *Studies in Conservation*, 2006, 7, pp. 67-82.

www.stonecore-europe.eu

Baglioni, P., Dei, L., Giorgi, R., Schettino, C., Basic suspensions: their preparation and use in processes for paper deacidification, International patent pending, PCT/EP02/00319, 2002.

Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian Pardo, E., Price, C., de Tagle, A., Teutonico, J. M., Weiss, N.: A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Studies in Conservation* 48, 2003, pp. 13-25.

Dei, L., Salvadori, B.: Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006, pp. 110-115.

Ziegenbalg G. 2008. "Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones", in Lukaszewicz J., Niemcewicz, P. (eds.) Proceedings of the 11th International Congress on deterioration and conservation of stone, Poland. Nicolaus Copernicus University Press, pp. 1109-1115.

Daniele, V., Taglieri, G., Quaresima, R.: The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process, *Journal of Cultural Heritage* 9, 2008, pp. 294-301.

Drdácký, M., Slížková, Z.: Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone. In Proceedings of the Int. Symp. „Stone consolidation in cultural heritage“ – J.Delgado-Rodrigues, J.M.Mimoso (eds.), LNEC 2008, Lisabon, ISBN 978-972-49-2135-8, pp.299-308.

Baglioni, P., Giorgi, R., Dei, L.: Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage. *Comptes Rendus Chimie* 12.1, 2009, pp. 61-69.

Drdácký, M., Slížková, Z., Ziegenbalg, G.: A Nano Approach to Consolidation of degraded Historic Lime Mortars, *Journal of Nano Research*, 2009, Vol.8, pp. 13-22.

Daniele, V., Taglieri, G.: Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness, *Journal of Cultural Heritage* 11, 2010, pp. 102-106.

López-Arce P., Gomez-Villalba L.S., Pinho L., Fernández-Valle M.E., Álvarez de Buergo M., Fort R. 2010. "Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques". *Materials Characterization*, 61 : 168-184.

Rescic S., Fratini F., Tiano P. 2010. "On-site evaluation of the mechanical properties of Maastricht limestone and their relationship with the physical characteristics", in Smith B.J., Gomez-Heras M., Viles H., & Cassar J. (eds.) "Limestone in the built environment: Present-day Challenges for the Preservation of the Past", Geological Society, London, Special publication, (331): 203-208.

Liu, T., Zhu, Y., Zhang, X., Zhang, T., Zhang, T., Li, X.: Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method, *Materials Letters* 64, 2010, pp. 2575-2577.

Slížková, Z., Drdácký, M., Moreau, C., Frankeová, D., Nosál, L.: Consolidation of porous limestone with suspensions of calcium hydroxide nano-particles in alcohols. Book of abstracts from the Workshop Recent progress in the consolidation of calcareous materials, Litomyšl, 2010, pp. 3-4.

Drdácký, M., Slížková, Z., Ziegenbalg, G.: Nano-materials in architecture and art conservation. In Book of abstracts of the 7th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies NN10, (invited key note lecture), Halkidiki, Greece, 2010, pp. 102.

López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M., Fort R.: Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs, *Powder Technology* 205, 2011, pp. 263-269.

Daniele, V., Taglieri, G.: Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results, *Journal of Cultural Heritage* 13, 2012, pp. 40-46.

Macounová, D.: Restaurování vápencové sochy anděla z domu čp. 48 v Kutné Hoře s využitím nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého / Testování možnosti využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence. *Bakalářská práce*. Litomyšl, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, 2011.

Bayer, K., Macounová, D., Machačko, L.: Nanosuspenze hydroxidu vápenatého jako konsolidanty porézních vápenců a vápenných omítek – od laboratorních testů k praktické aplikaci. In: Acta Artis Academica 2012: Znalost a praxe ve výtvarném umění; Sborník 4. mezioborové konference ALMA. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2012, s. 325-346. ISBN 978-80-87108-33-8.

Ferreira Pinto, A.P., Delgado Rodrigues, J.: Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants, *Journal of Cultural Heritage* 13, 2012, pp. 154-166.

Bayer, K., Macounová, D., Machačko, L.: Nanosuspenze hydroxidu vápenatého jako konsolidanty porézních vápenců a vápenných omítek – od laboratorních testů k praktické aplikaci. In: Acta Artis Academica 2012: Znalost a praxe ve výtvarném umění; Sborník 4. mezioborové konference ALMA. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2012, s. 325-346. ISBN 978-80-87108-33-8.

Daehne, A., Herm, Ch.: Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE, *Heritage Science* 2013, 1:11.
(<http://www.heritagesciencejournal.com/content/1/1/11>)

Drdácký, M., Slížková, Z.: Enhanced affordable methods for assessing material characteristics and consolidation effects on stone and mortar. *Journal of Geophysics and Engineering* 2013, roč. 10, 6 pp.

IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG. Technical Leaflet. CaLoSil®. Freiberg. Dostupné z:
http://www.ibz-freiberg.de/download/pdf/nanomaterialien/CaLoSiL_EN.pdf

V. Seznam publikací, které předcházely Památkovému postupu

Slížková Z.: Effects of CaLoSiL impregnation on consolidation of selected porous building materials. *STONECORE workshop*, Peterborough, 7.-8. June (2011).

Drdácký, M., Slížková, Z., Zeman, A.: Ilustrovaný glosář projevů poškození kamene, překlad česko-německé verze knihy: Illustrated glossary on stone deterioration patterns. *ICOMOS International Scientific Committee for Stone. ITAM Praha, 2011, 78 pp.*, ISBN 978-80-86246-38-3,

Drdácký, M., Černý, M., Slížková, Z., Zíma, P.: Micro tube device for innovative digital water uptake measurements. *Proceedings of the European Workshop on Cultural Heritage Preservation - M.Krüger (ed.). Berlin Sept. 26 - 28, 2011*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2011, pp. 126 – 130, ISBN 978-3-8167-8560-6.

Drdácký, M., Slížková, Z.: Nanomateriály v péči o památky. *Akademický bulletin*, 2012, č.10, pp. 10 – 11, ISSN 1210-9525.

Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J.: Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures*, 2012, *Roč. 45, č. 4*, pp. 505 – 520, ISSN 1359-5997.

Slížková, Z., Frankeová, D.: Strukturální zpevnění vápenné omítky a vápence nanodisperzí CaLoSiL. *Zpravodaj STOP, Nanomateriály v památkové péči. Sv.14, č.3, 2012, pp. 47 – 52*, ISSN 1212-4168.

Vavřík, D., Jandajsek, I., Slížková, Z.: Observation of lime nanoparticles distribution during evaporation of transportation media. *Tomography of materials and structures*. Ghent : University press, 2013, *International Conference on Tomography of Materials and Structures /1./*. Ghent (BE), pp. 285 – 287, ISBN 978-9-4619713-0-2.

Drdácký, M., Slížková, Z.: Enhanced affordable methods for assessing material characteristics and consolidation effects on stone and mortar. *Journal of Geophysics and Engineering* 2013, *roč. 10, 6 pp.* doi:10.1088/1742-2132/10/6/064005

Slížková, Z., Hasníková, H.: Zhodnocení účinnosti různých konsolidačních prostředků na základě posouzení změn materiálových vlastností kutnohorského vápence na kostele sv. Jakuba v Kutné Hoře. Zpráva k hospodářské smlouvě s firmou Gema Art Group a.s. Praha 2013.

Macounová, D.: Restaurování vápencové sochy světice č. 1 s využitím nanosuspenzí na bázi Ca(OH)₂ / Zhodnocení možností využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence v porovnání s běžně používanými prostředky na bázi TEOS. *Diplomová práce* (vedoucí diplomové práce Z. Slížková), Cena rektora University Pardubice 2013, Litomyšl 2013.

Slížková, Z., Frankeová, D.: Consolidation of porous limestone with nanolime, laboratory study. *Proceedings from 12th International Congress on the Deterioration & Conservation of Stone, New York, 22. – 26.10. 2012, USA, n.d. 2014.*

Chadim, D.: Restaurování sochy svatého Floriána Ve Vratěnině: Detailní záměr restaurátorského zásahu včetně návrhu nového podstavce pod sochu. Slavonice, 2014.

ZPEVNĚNÍ BĚLAVÉHO DEGRADOVANÉHO PORÉZNÍHO VÁPENCE SUSPENZÍ NANOČÁSTIC HYDROXIDU VÁPENATÉHO V ALKOHOLU

PROTOKOL

o ověření Památkového postupu v praxi

Památkový postup (PP) pro záchranu památkového objektu zpevněním bělavého degradovaného porézního vápence nanovápem (suspenzí nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v alkoholu) byl ověřen při zpevňování vápencové sochy sv. Floriána, která je umístěna v obci Vratěšín na Vysočině, na prostranství před kostelem sv. Jakuba Většího, číslo parcely 244. Jedná se o pozdně barokní práci (letopočet 1740), autor je neznámý. Materiálem barokní sochy je organodetritický litavský porézní vápenec.

Socha byla před aplikací PP zpevnění degradovaného vápence nanovápem fotograficky dokumentována a byly popsány vyskytující se poruchy a poškození. Některé partie povrchu kamene byly silně narušené, se setřeným reliéfem, úbytkem původní modelace a s množstvím menších i větších prasklin. Součástí plánovaného restaurátorského zásahu bylo proto zpevnění těchto erodovaných míst. Pro zpevnění byl vybrán památkový postup založený na aplikaci nanovápna (suspenze nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v alkoholu), z důvodu vhodného chemického a mineralogického složení tohoto prostředku ve vztahu k ošetřovanému vápenci a na základě pozitivních publikovaných vědeckých výsledků o konsolidačním efektu tohoto prostředku na porézním vápenci.

Nanovápno (suspenze nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v ethanolu) s koncentrací 25 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1 litru kapalného zpevňovacího prostředku (komerční název prostředku CaLoSil® E25) bylo nejprve hodnoceno z hlediska stanovených kritérií na vzorcích kamene obdobného složení a po pozitivním vyhodnocení účinků nanovápna byl prostředek aplikován a hodnocen na zkušebních plochách na soše sv. Floriána. Pro tento účel byly před zpevněním i po zpevnění zjištěny materiálové vlastnosti kamene důležité pro hodnocení konsolidačního zásahu a byla posouzena jejich změna. Výsledky potvrdily, že nanovápenný prostředek je vhodný pro zpevnění litavského vápence a po úpravě vápenným mikroplnivem také pro vyplnění drobných prasklin a trhlin.

Zpevnění vápencové sochy nanovápem bylo realizováno v únoru 2014 v temperovaném restaurátorském ateliéru, při teplotě cca 15°C, kdy povrch sochy byl vyschlý. Nejprve byl nanovápenný konsolidant aplikován dvakrát, přibližně s hodinovou přestávkou. Další napouštění následovalo po třech dnech a tehdy byl konsolidant aplikován pouze lokálně na místa, která byla silněji narušena. Spotřeba pro zpevnění sochy se pohybovala od 1 do 2,2 l/m^2 (v závislosti na poškození a nasákavosti povrchu), průměrná spotřeba nanovápna činila 1,6 l/m^2 .

Zpevňovací efekt byl hodnocen metodou odtrhu plastové pásky opatřené lepicí vrstvou. Podstatou metody je porovnání hmotnosti částic odtržených lepicí páskou před ošetřením povrchu a po jeho konsolidaci. Metoda není podpořena normou, ale doporučený standardizovaný postup byl oponován v řadě článků a je výsledkem výzkumu (Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J.: *Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces*. Materials and Structures, 2012, Roč. 45, č. 4, s. 505-520. ISSN 1359-5997). Zkouškou bylo zjištěno zlepšení soudržnosti částic a zpevnění kamene.

Vedle zpevňovacího účinku byla hodnocena změna rychlosti vsakování vody do povrchu vápence před a po ošetření. Koeficient absorpce byl zjištěn s využitím Karstenovy trubice a také mikrotrubice pro přesné zjištění počáteční rychlosti vsakování vody. Měření a hodnocení nasákavosti mikrotrubicí je posáno ve vědecké publikaci: Drdácký, M., Slížková, Z. *Enhanced affordable methods for assessing material characteristics and consolidation effects on stone and mortar*. J. Geophys. Eng. 10 (2013). Byl zjištěn pokles koeficientu absorpce vody po ošetření vápence, což je v souladu s kritériem pro pozitivní hodnocení produktů pro konsolidaci porézních stavebních materiálů publikovaném ve vědeckém článku: Laurenzi Tabasso, Marisa, and Stefan Simon. 2006. *Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials*. Reviews in Conservation (7).

Vedle objektivního hodnocení zpevňujícího účinku jsem kvalitu povrchu vápence po konsolidaci hodnotil subjektivně, kontrolou pouhým okem a hmatem. Povrch sochy byl pohmatem uspokojivě zpevněný a to i na původně vysoce erodovaných plochách, kde se před zpevněním uvolňovaly a odpadaly částice vápence. Zrna kalcitu byla viditelně pojena novým vápenným pojivem, což se pochopitelně projevilo formou bílého povlaku na jeho povrchu. Ten se však podařilo redukovat, přičemž i poté byla míra zpevnění vápence dostatečná a nedocházelo k vydrolování částic horniny.

Památkový postup zpevnění vápencové sochy nanovápнем (suspenzí nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v ethanolu) jsem ověřil a provedenou konsolidaci sochy s využitím tohoto postupu hodnotím jako úspěšnou.

Ve Slavonicích dne 8. září 2014

Jméno a podpis pracovníka, který provedl ověření v praxi:

Daniel Chadim, restaurátor, štukatér
Stavební hut' Slavonice, spol. s r. o.
[ve starém pivovaru](#)
[Nádražní ulice čp. 298](#)
[378 81 Slavonice](#)


Daniel Chadim
restaurátor, štukatér
Homí nám. 511, 378 81 Slavonice
tel.: 384 493 125 IČO: 608 57 093
E-mail: d.ch@centrum.cz

Příloha: Podrobná dokumentace ověření Památkového postupu v praxi

1 HODNOCENÍ MATERIÁLOVÝCH VLASTNOSTÍ PŘED KONSOLIDACÍ

1.1 IDENTIFIKACE OBJEKTU

Objekt	socha sv. Floriána		
Obec	Vratěnin		
Lokace	při domě č.p. 29		
Vlastník	obec Vratěnin (?)		
Datace	pozdně barokní práce, na přední straně dole je vysekán letopočet 1740		
Autor	neznámý		
Materiál / část objektu	Litavský vápenec		
	socha světce, sokl - hlavice		
	Další materiál		
	betonový podstavec		
Rozměry (cm)	Šířka	Výška	Hloubka
Socha sv. Floriána	74 cm	190 cm	47 cm
sokl - hlavice	61,5 cm	18 cm	45 cm
Povrchová úprava	fragmentárně dochované různé fáze barevných úprav – polychromie a zlacení		
Předchozí známé zásahy			
<ul style="list-style-type: none">- v 70.-80. letech 20. století byla socha restaurována a nově osazena na nový betonový sokl před kostel sv. Jakuba Většího- socha (resp. fragmenty) byla po sejmutí z původního místa určitou dobu provizorně uskladněna- původně byla socha umístěna při pravé straně silnice, na dnes již neexistujícím mostu, na konci návsi ve směru na Rancířov			
Popis			
<p>Objekt se skládá ze dvou částí - sochy s plintem a profilované hlavice, na niž je socha osazena. Kamenná socha zpodobňuje mužskou figuru v životní velikosti. Dle ikonografického výkladu se jedná o sv. Floriána, ochránce před požáry, znázorněného jako bojovníka ve zbroji s praporem, který hasí hořící dům.</p> <p>Postava je nakročena levou nohou vpřed a váha těla spočívá na pravé, stojné noze, čímž se dostává do tzv. kontrapostu. Světec drží v levé ruce prapor, který má po levém boku za nakročenou nohou. V pravé ruce drží nádobu s vodou, kterou vylévá na hořící budovu vpředu u pravé nohy. Hlava světce, na niž je umístěna přilba s chocholem, je mírně skloněna a natočena směrem k pravé noze.</p> <p>Na profilované hlavici, která je ze zadní strany pouze hrubě kamenicky opracována, je na přední straně vysekán letopočet 1740.</p> <p>Materiál, ze kterého je objekt zhotoven, je jeden z typů litavských vápenců. Hornina je poměrně kompaktní a hrubozrná, světlé až světle-okrové barvy.</p>			



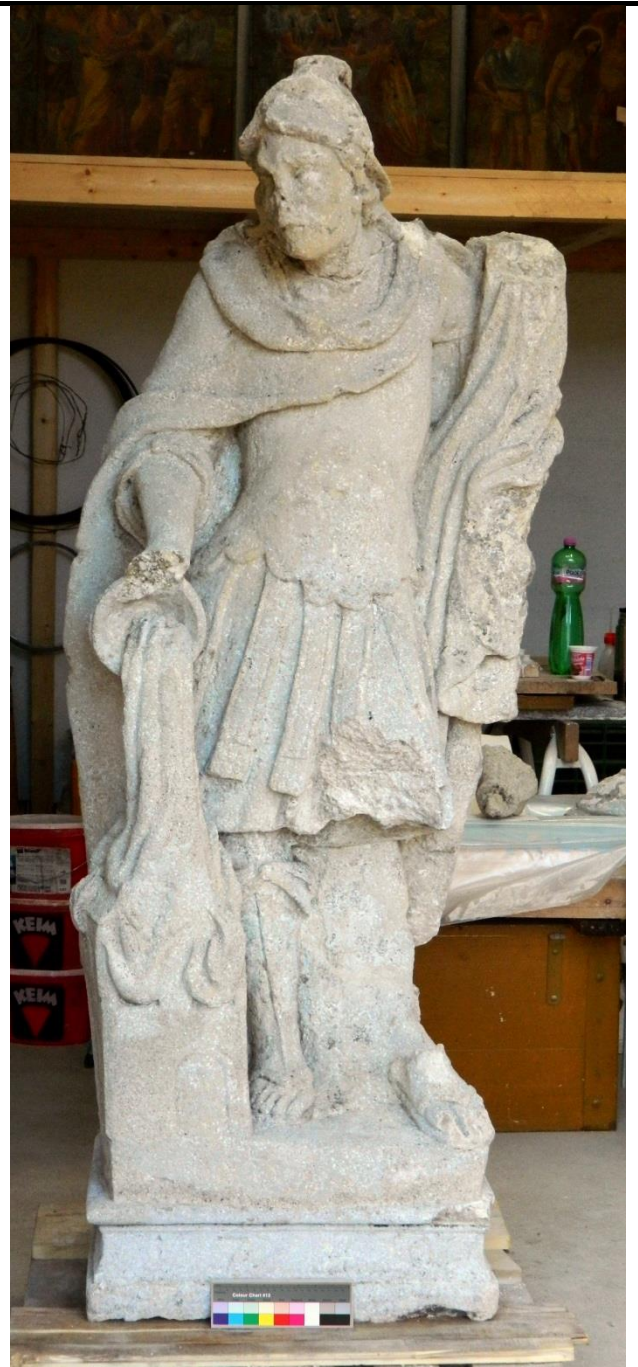
1.2 FOTOGRAFICKÁ DOKUMENTACE CELKŮ OBJEKTU



Stav před transferem a restaurováním (čelní pohled) – *foto restaurátor Daniel Chadim*
výchozí stav před započítím komplexního restaurátorského zásahu



Stav po základním očištění (čelní pohled)



Stav po základním očištění a sejmutí doplňků a lepených částí (čelní pohled)

1.3 STAV OBJEKTU, TYPY POŠKOZENÍ

Většina povrchu je pokryta biologickým nárůstem. Povrch kamene je silně degradovaný, vyskytují se menší i větší praskliny, následkem ztráty materiálu došlo ke změně původní modelace sochy.

Ke vzniku tzv. reliéfu dochází v důsledku selektivního zvětrávání složek vápence (ubývání povětrnosti méně odolného uhličitanového tmelu a obnažování odolnějších bio-detritických

částic). Zvětralý povrch vápence má hrubou strukturu a je i méně soudržný. Do mikrostruktury kamene se zvýšenou pórovitostí snadněji proniká voda a více se v něm zdržují nečistoty i částice prachu. Důsledky eroze vytvářejí lepší podmínky pro kolonizaci povrchu kamene mikroorganismy nebo nižšími rostlinami. Pronikání vody do kamene zvyšují lokálně i praskliny, vzniklé pravděpodobně vlivem mrazu a teplotních změn.

Míra degradace a změny na erodovaných plochách jsou dobře patrné při jejich porovnání s nejlépe dochovanými partiemi povrchu sochy, které jsou soudržné, kompaktní, hladké, bez reliéfu.

Socha byla v minulosti restaurována a defekty byly opraveny „tmelem“ poměrně dobře imitujícím původní strukturu a barevnost kamene (některé doplňované části nejsou na první pohled skoro patrné). Na některých místech je „tmel-umělý kámen“ popraskaný a uvolněný od podkladu, jedná se převážně o větší doplňky na levé straně sochy (prapor a levá ruka). Praskání a uvolňování tohoto materiálu je viditelné také na helmě s chocholem. Na některých partiích sochy byl také mimo tmel nanesený ve hmotě aplikován tzv. pačok (nebo hrubší nátěr), pravděpodobně pro scelení opravného zásahu zejména na okrajích mezi vysprávkou a kamenem. Tento pačok, s největší pravděpodobností cementový, má šedou barvu, je velmi kompaktní s hladkým povrchem. Má velmi dobrou adhezi k povrchu kamene.

Socha byla v minulosti vážně poškozena, byla ulomená hlava i s celým krkem, dlaň pravé ruky, levá noha i větší část praporu s levou rukou. Do roviny byla doplněna nedochovaná zadní strana soklíku, ale už bez profilace, jaká je na ostatních stranách¹. Materiály, které byly v minulosti použity pro připojení odlomených částí sochy, jsou degradované, neplní již svou funkci.

Pro lepení nebo injektáž oddělených či oddělujících se částí, kde je požadována vysoká pevnost spoje, nebude suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého použita. Z tohoto důvodu nejsou typy poškození, jež vyžadují taková řešení, v doplňujícím průzkumu detailně popisovány. Jednotlivé typy poškození jsou ilustrovány a dokumentovány níže.

¹ CHADIM, Daniel. *Restaurování sochy svatého Floriána Ve Vratěnině: Detailní záměr restaurátorského zásahu včetně návrhu nového podstavce pod sochu*. Slavonice, 2014.

Poškození:

Biologická kolonizace na povrchu vápence, povrch je přímo exponovaný dopadu srážkové vody.



Lokalizace:
na levém rameni sochy

Makrofoto – detail struktury povrchu horniny s biologickou kolonizací (řasy a lišejníky)



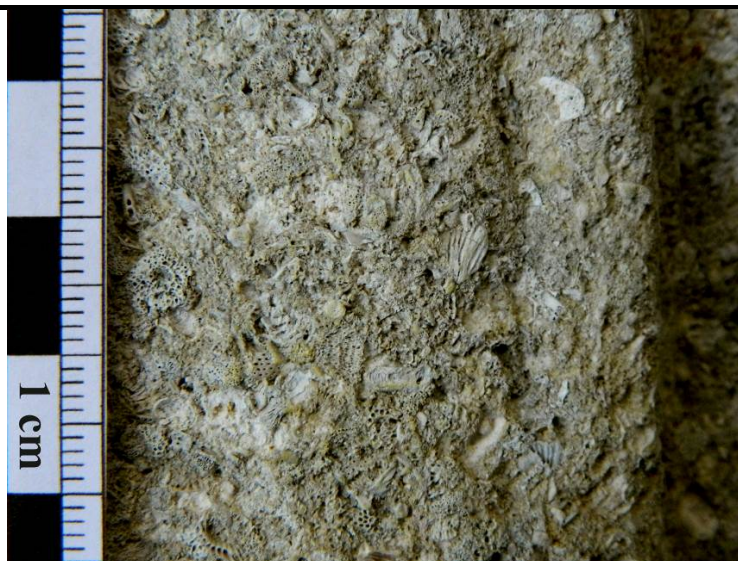
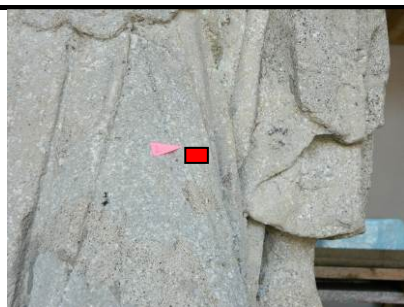
Lokalizace:
na levém rameni sochy

Mikrofoto – detail struktury povrchu horniny s biologickou kolonizací (řasy a lišejníky)

Popis poškození: Struktura horniny je v důsledku eroze poměrně hrubá a povrch kamene (zejména póry) je pokrytý tenkou vrstvou biologického původu – převážně zelené řasy a částečně lišejníky. Při detailním vizuálním průzkumu bylo zjištěno, že biologická kolonizace „vrůstá“ do poškozené struktury kamene (až několik mm).

Poškození:

Silně erodovaný povrch vápence.

**Lokalizace:**

drapérie na levém stehně

Makrofoto – detail struktury horniny se silně erodovaným povrchem

Popis poškození: Povrch horniny je otevřený, pórovitý s hrubší strukturou. Tvrdší složky horniny (biodetrit, zejména schránky měkkýšů) jsou více obnažené, vystouplé, což vytváří reliéf, dobře viditelný i pouhým okem. Soudržnost horniny bezprostředně na povrchu je snižena.

Poškození:

Povrch vápence překrytý nátěrem (pačok) a tmely z předešlého zásahu.

**Lokalizace:**

na krku světce

Makrofoto – detail povrchu překrytého materiálu (tmel a pravděpodobně cementový pačok) z předešlého zásahu.

Popis poškození: Povrch vápence je lokálně překrytý silnější vrstvou šedého nátěru tzv. pačoku (pravděpodobně cementového) a částečně překrytý nebo doplněný tmelem. Tyto sekundární vrstvy mají velmi dobrou adhezi k hrubému povrchu horniny a jsou díky tomu obtížně odstranitelné.

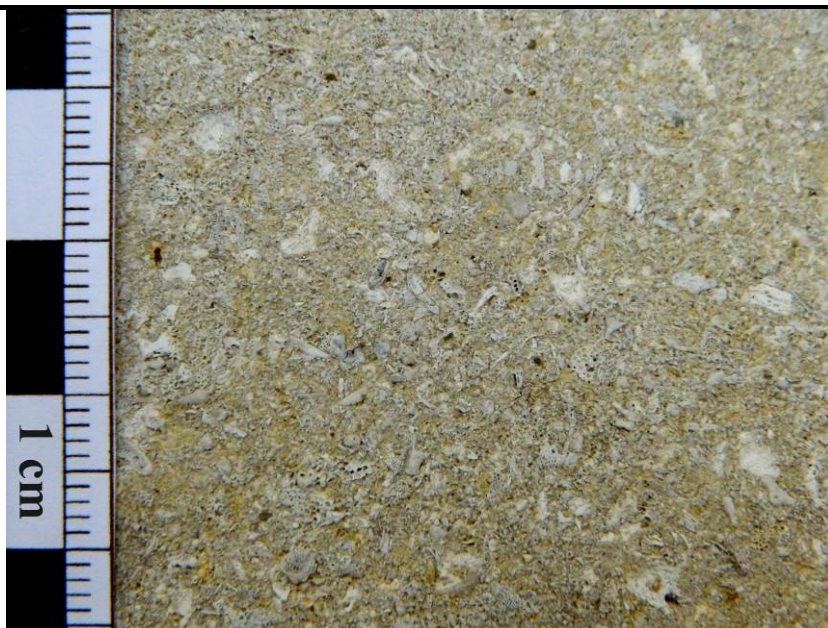
1.4 CHARAKTERISTIKA A VLASTNOSTI HORNINY

1.4.1 Vizuální posouzení horniny

Horninu použitou na zhotovení sochy i hlavice (dva odlišné bloky kamene) lze označit jako porézní biodetritický vápenec. Pouhým okem i při zkoumání mobilním mikroskopem lze dobře rozeznat úlomky schránek mořských organismů, které tvoří klastickou součást horniny. Pojivem těchto klastů, které jsou tvořeny uhličitánem vápenatým je rovněž CaCO_3 . Vizuální průzkum, jehož výsledky jsou zahrnuty do předcházející kapitoly zabývající se hlavními projevy poškození vápence, sloužil i pro výběr ploch pro další zkoumání důležitých vlastností vápence včetně nasákavosti.

Pro určité zjednodušení a vzájemné posouzení vlastností více a méně poškozeného povrchu vápence byly vybrány plochy reprezentující dobře dochovaný povrch horniny a silně erodovaný povrch horniny, kde byla následně změřena nasákavost (rychlost absorpce vody povrchem vápence). Vybrané povrchy kamene byly fotograficky zdokumentovány v makro měřítku běžným fotoaparátem a následně byla stejná místa zachycena digitálním přenosným mikroskopickým fotoaparátem.

Makrofoto struktury horniny dobře dochovaného kamenicky opracovaného povrchu kamene

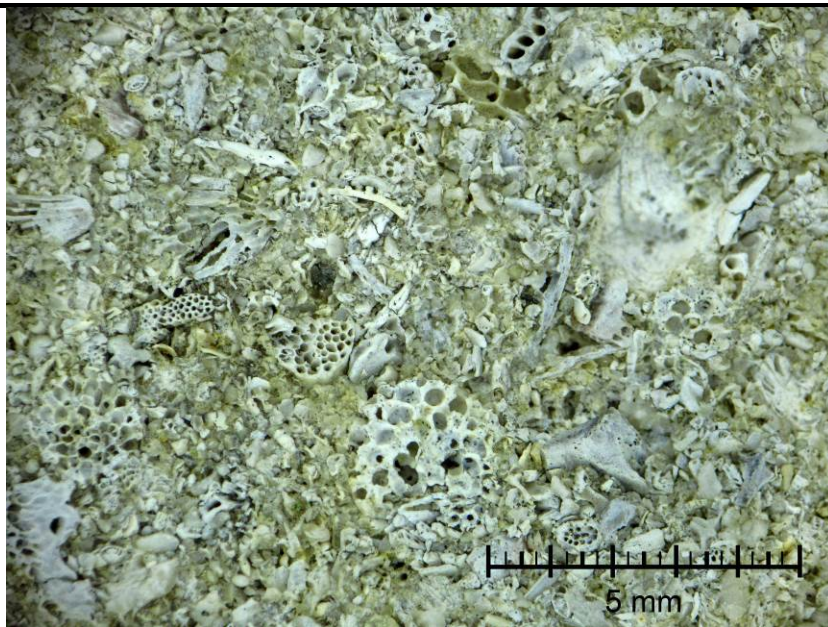


Lokalizace:
hrud' světce

Detail nejlépe dochovaného povrchu horniny

Povrch horniny je kompaktní, jsou patrné tvrdší složky horniny (organodetritické klasty). Tvorba reliéfu v důsledku vyplavování lépe rozpustných složek materiálu není pouhým okem téměř patrna.

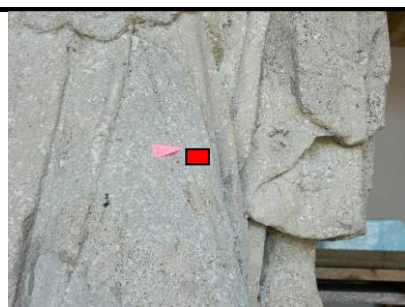
Mikrofoto struktury horniny dobře dochovaného kamenicky opracovaného povrchu kamene



Lokalizace:
hrud' světce

Detail nejlépe dochovaného povrchu horniny. Na mikrofotografii je počínající tvorba reliéfu v důsledku vyplavování lépe rozpustných složek horniny patrná.

Makrofoto struktury horniny se silně erodovaným povrchem

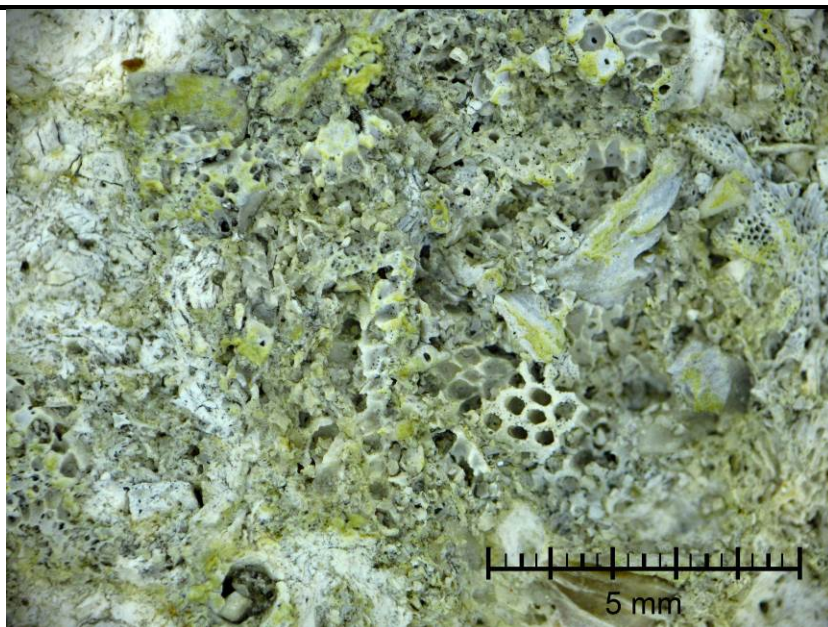
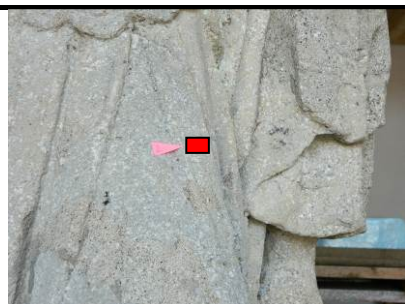


Lokalizace:
Drapérie na levém stěně

Detail nejvíce erodovaného povrchu horniny

Povrch horniny je otevřený, jeví se pórovitě. Tvrdší složky horniny (organodetritické klasty) jsou odhalené a vytváří reliéf, který je jasně viditelný i pouhým okem.

Mikrofoto struktury horniny se silně erodovaným povrchem



Lokalizace:
Drapérie na levém stěně

Detail nejvíce erodovaného povrchu horniny

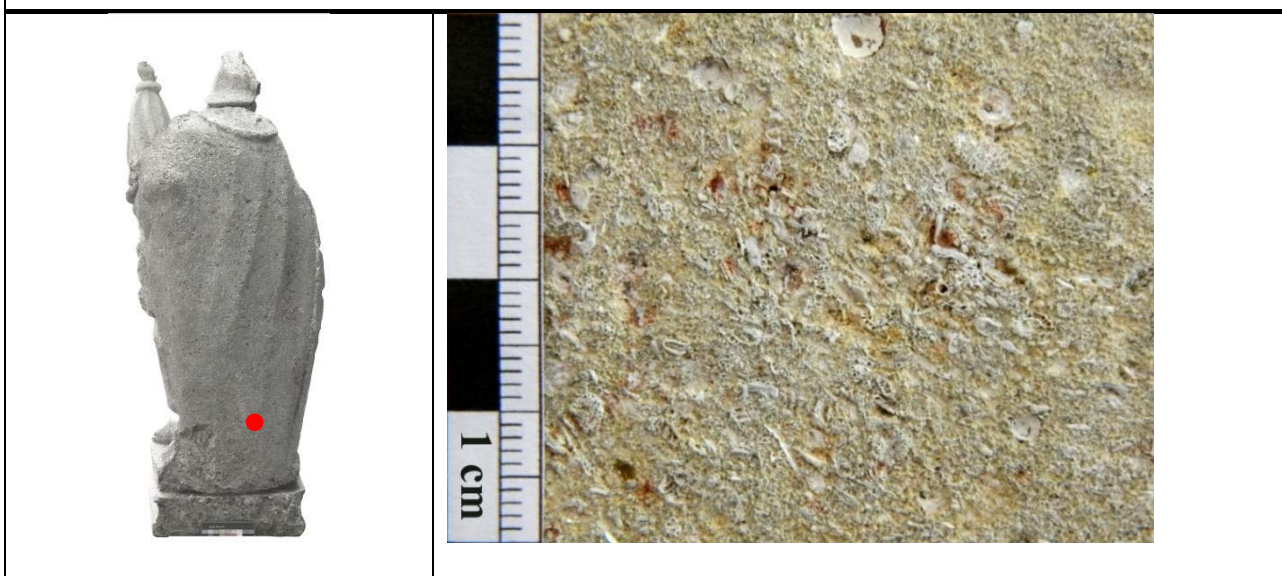
Na mikrofotografii je viditelný reliéf v důsledku vyplavování měkčích složek horniny, snadno je zde zadržována voda. Takto poškozená místa jsou dobrým podkladem pro ukládání nečistot a biologický nárůst.

1.4.2. Hodnocení rychlosti absorpce vody vápencem

Rychlost absorpce vody byla měřena na vybraných typech povrchů (popsaných v předcházející kapitole) Karstenovou trubicí. Metodika měření je popsána např. v RILEM Commission 25-PEM, Tentative Recommendations, 1980. *Materials and Structures*, 13 (75).

Cílem bylo zjistit schopnost vápence absorbovat vodu a zjistit rozdíly mezi povrchy s různou mírou poškození. Na erodovaném povrchu byla měřena jak absorpce vody, tak vápenné suspenze CaLoSil E 25.

Měření rychlosti absorpce vody pomocí Karstenovy trubice dobře dochovaný, kompaktní povrch horniny

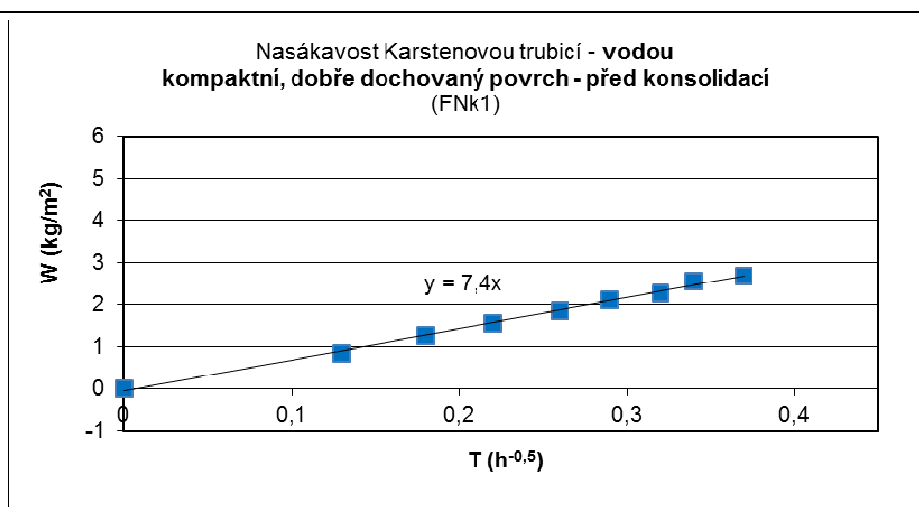


Lokalizace:
na spodní části drapérie na
zadní straně sochy

*Detail místa měření pomocí Karstenovy trubice, před
konsolidací – FNk1*

Výsledky měření:

Čas T (min)	Objem V (ml)
1	0,6
2	0,9
3	1,1
4	1,3
5	1,5
6	1,6
7	1,8
8	1,9



Koeficient nasákavosti

$$W = 7,4 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$$

Měření rychlosti absorpce vody pomocí Karstenovy trubice
erodovaný, otevřený povrch horniny

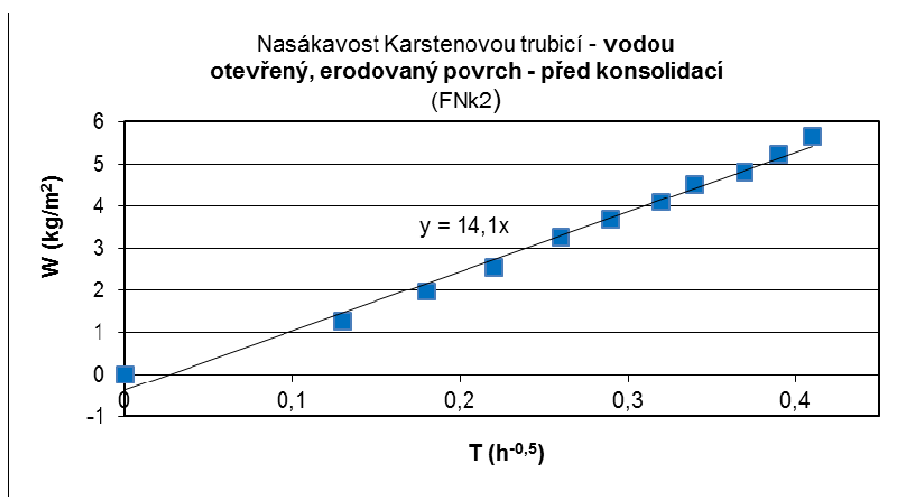


Lokalizace:
na vrchní části drapérie na
zadní straně sochy

*Detail místa měření pomocí Karstenovi trubice, před
konsolidací – FNk2*

Výsledky měření:

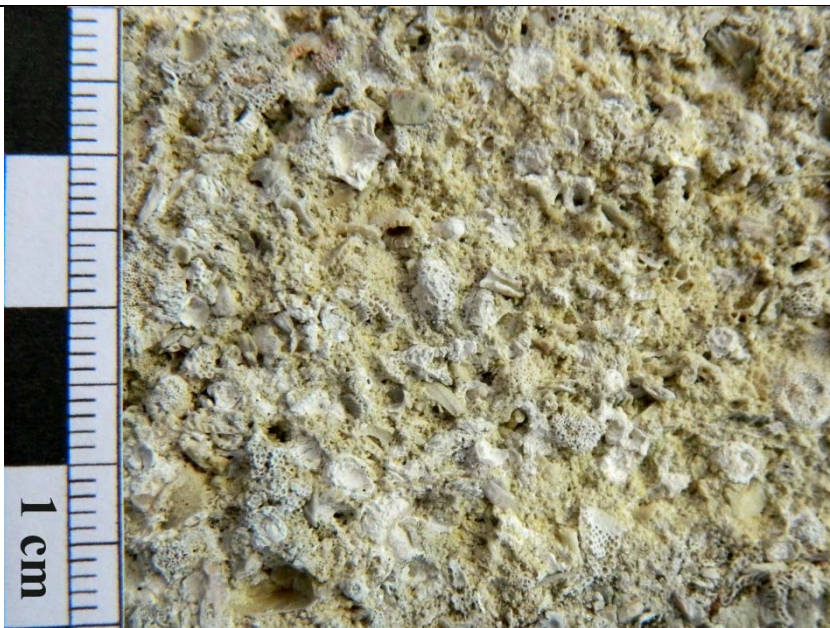
Čas T (min)	Objem V (ml)
1	0,9
2	1,4
3	1,8
4	2,3
5	2,6
6	2,9
7	3,2
8	3,4
9	3,7
10	4



Koeficient nasákavosti:

$W = 14,1 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$

Měření rychlosti absorpce CaLoSiLu E25 pomocí Karstenovy trubice – ověření schopnosti horniny přijímat konsolidant erodovaný, otevřený povrch horniny

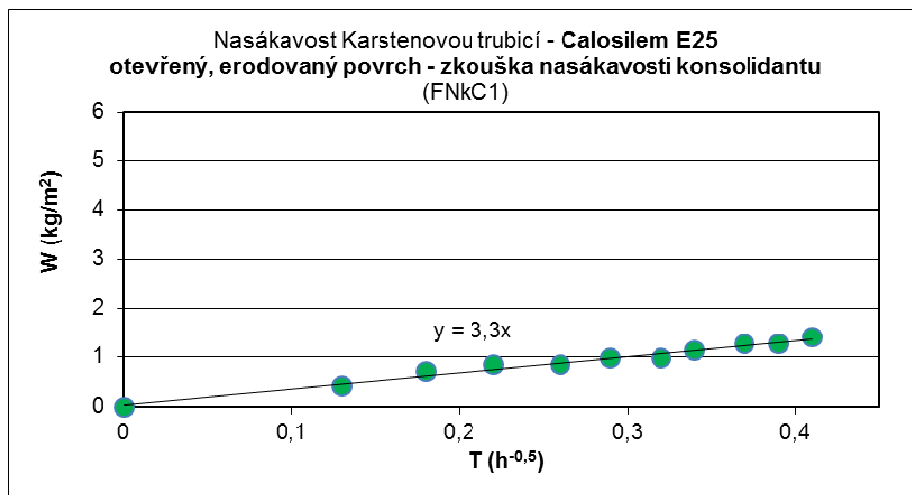


Lokalizace:
na vrchní části drapérie
praporu na zadní straně sochy

*Detail místa měření pomocí Karstenovy trubice, před
konsolidací – FNkC1*

Výsledky měření:

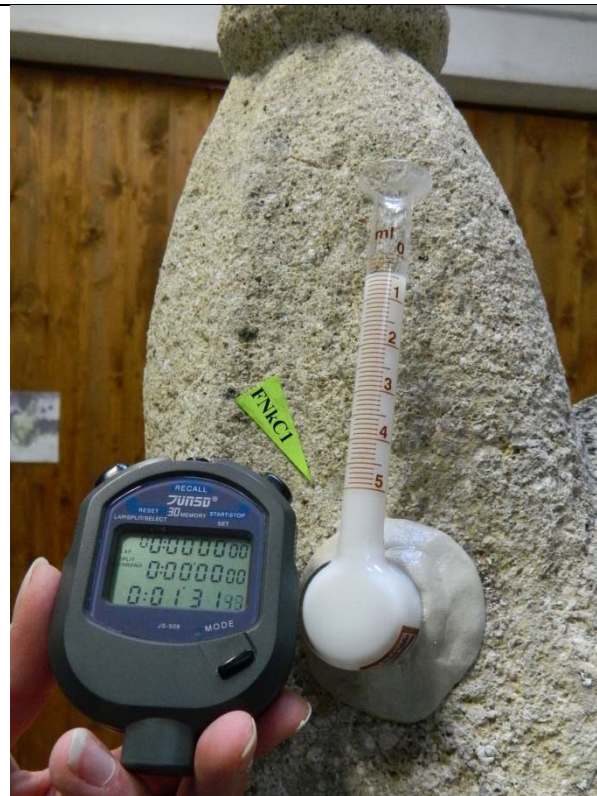
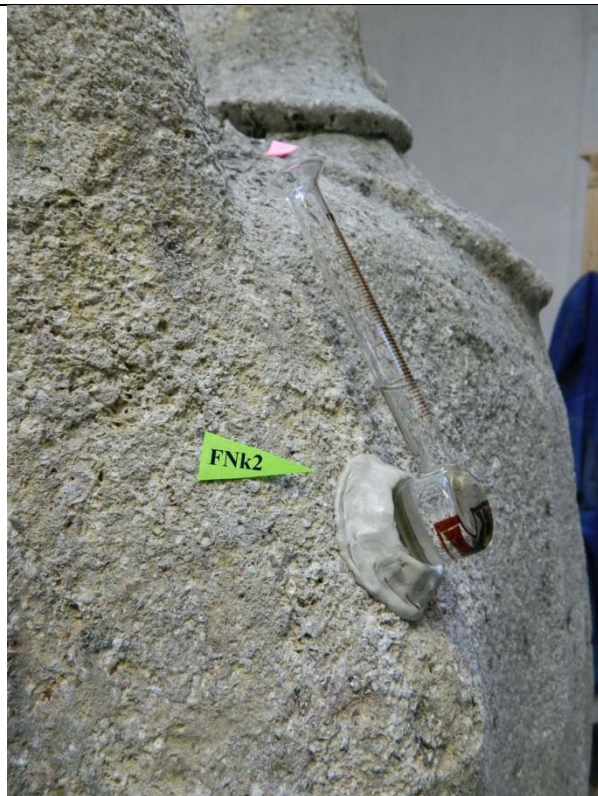
Čas T (min)	Objem V (ml)
1	0,3
2	0,5
3	0,6
4	0,6
5	0,7
6	0,7
7	0,8
8	0,9
9	0,9
10	1,0



Koeficient nasákavosti:

$W = 3,3 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$

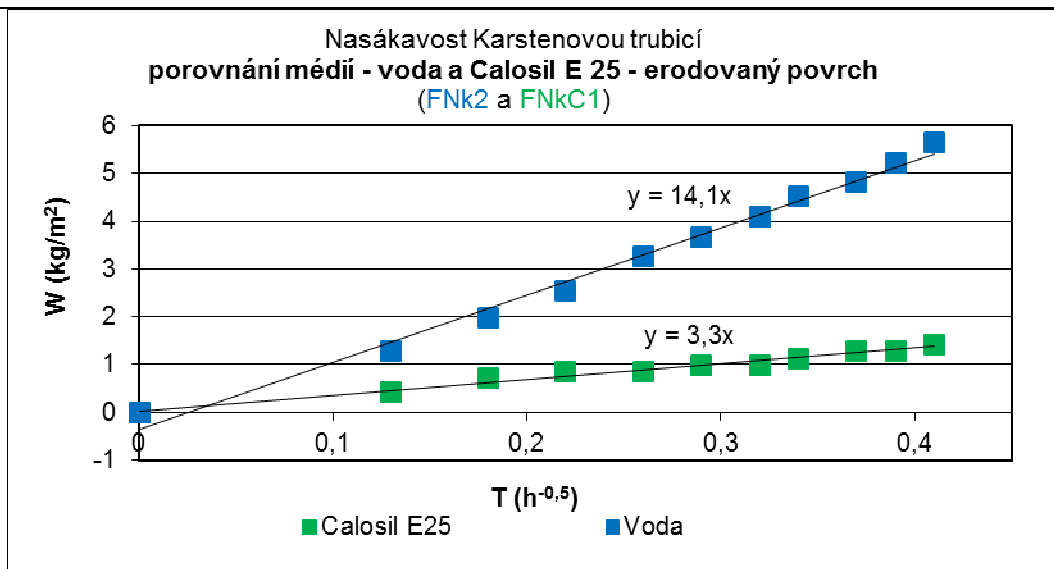
Porovnání výsledků měření rychlosti absorpce vody a CaLoSiLu E25 erodovaný, otevřený povrch horniny



Měření absorpce vody pomocí Karstenovy trubice na erodovaném povrchu horniny – měření FNk2

Měření absorpce CaLoSilu E25 pomocí Karstenovy trubice na erodovaném povrchu horniny – měření FNkC1

Výsledky měření:



Koeficient nasákavosti - voda

$$W = 14,1 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$$

Koeficient nasákavosti - CaLoSil E25

$$W = 3,3 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$$

Výsledky měření rychlosti absorpce kapalin povrchem vápence:		
	Koeficient nasákavosti před konsolidací /voda W [kg/m²h^{0,5}]	Koeficient nasákavosti před konsolidací / CaLoSil E25 W [kg/m²h^{0,5}]
Kompaktní povrch	7,4	nebylo měřeno
Erodovaný povrch	14,1	3,3

Vyhodnocení:

Absorpce vody před konsolidací

Vápenec použitý na zhotovení sochy sv. Floriána poměrně rychle absorbuje vodu. Důsledkem může být fyzikální i chemické poškození vlivem mrazu, atmosférických nečistot, dále intenzivnější biologické osídlení povrchu.

Srovnání hodnot zjištěných na kompaktním a erodovaném povrchu potvrzuje, že v důsledku zvětrání vápence se zvyšuje rychlost absorpce vody.

Absorpce CaLoSiLu E 25 před konsolidací

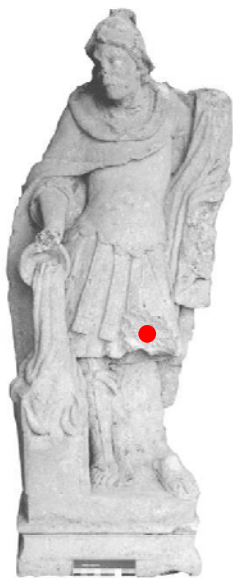
Výsledky měření ukazují dobrou schopnost vápence absorbovat nano-vápennou suspenzi, což je v souladu se zjištěnou distribucí velikostí pórů vápence rtuťovou porozimetrií. Lze proto očekávat efektivní strukturální konsolidaci pomocí tohoto prostředku.

1.4.2 Měření vrtného odporu horniny

Tato metoda je založena na měření odporu zkoumaného materiálu vůči vrtání, prováděném při definovaných podmínkách – otáčky, přítlak a typ vrtáku. Odpor vůči vrtání neboli tzv. vrtný odpor koreluje s pevností a tvrdostí materiálu a výsledek proto nepřímou poskytuje informace o pevnosti resp. pevnostním profilu povrchových vrstev zkoumaného materiálu. Pro měření byly záměrně vybrány plochy, které budou doplněny v rámci restaurování – lomové plochy pod uvolněnými, odlomenými nebo chybějícími částmi sochy. Výběr byl podmíněn snahou minimalizovat poškození originálního povrchu sochy. Měření bylo provedeno pomocí zařízení pro měření odporu vrtání TERSIS T2 (fa Geotron Elektronik). Pro vrtání byl použit vrták o průměru 4 mm řady PROFI LINE do betonu a kamene (fa Vrbovský), který byl pravidelně vyměňován po osmi vývrtech. Nastavení tlaku pro vrtání bylo 397 mBar.

Vyhodnocení:
Odpor vůči vrtání je v povrchové vrstvě vápence poměrně rovnoměrný, do hloubky 1,5 až 2 cm se naměřené hodnoty času nutného k průniku vrtáku do vápence pohybují většinou v intervalu 0,5 až 1,5 s/mm. Směrem do větších hloubek odpor vůči vrtání narůstá.

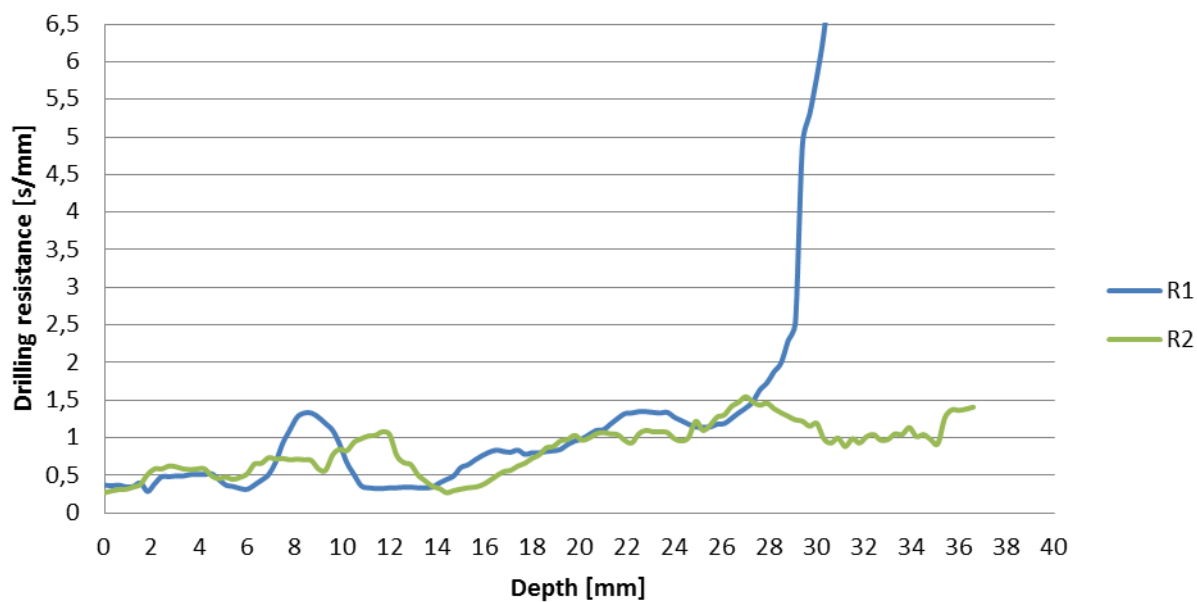
Měření vrtného odporu horniny
dobře dochovaný, soudržný povrch horniny



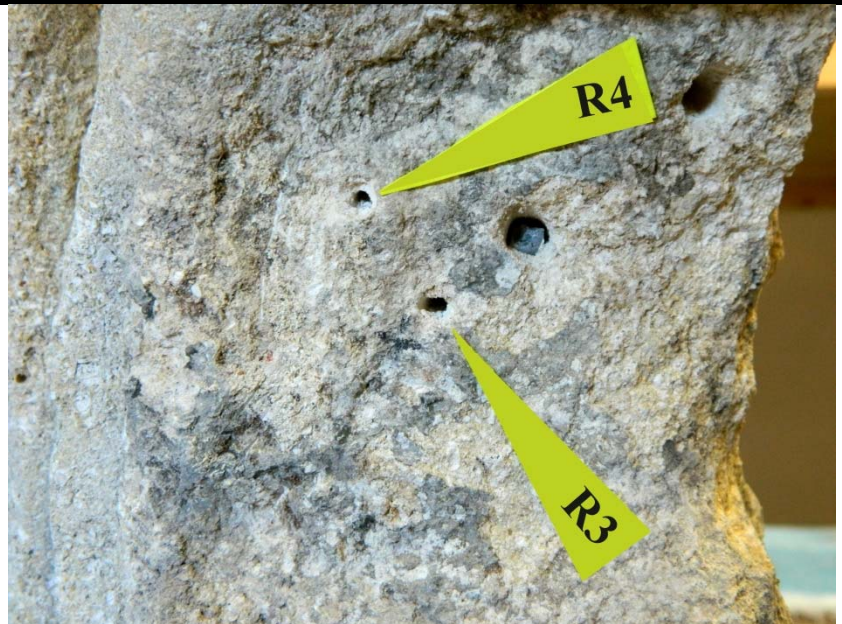
Lokalizace:
*lomová plocha odděleného
levého kolene*

Detail míst měření odporu vrtáním – R1, R2

**Odporové vrtání - stav před konsolidací
- lomová plocha odděleného kolene**



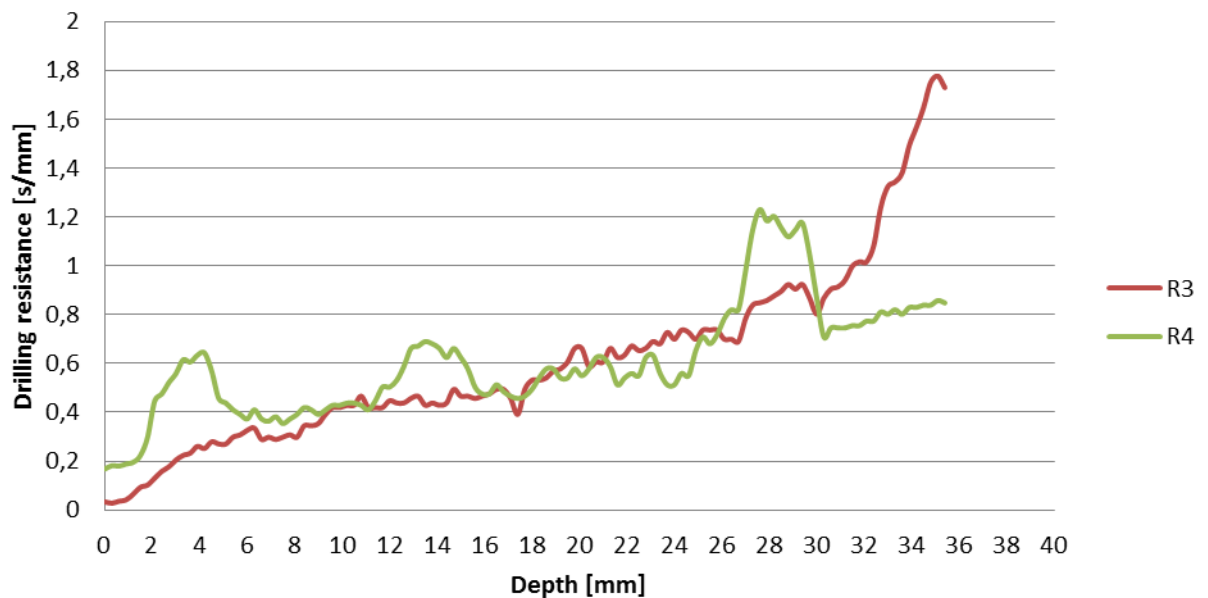
Měření vrtného odporu horniny
poškozený, nesoudržný povrch horniny



Lokalizace:
lomová plocha oddělené části
praporu

Detail míst měření odporu vrtáním – R3, R4

Odporové vrtání - stav před konsolidací
- lomová plocha oddělené části praporu



Měření vrtného odporu horniny

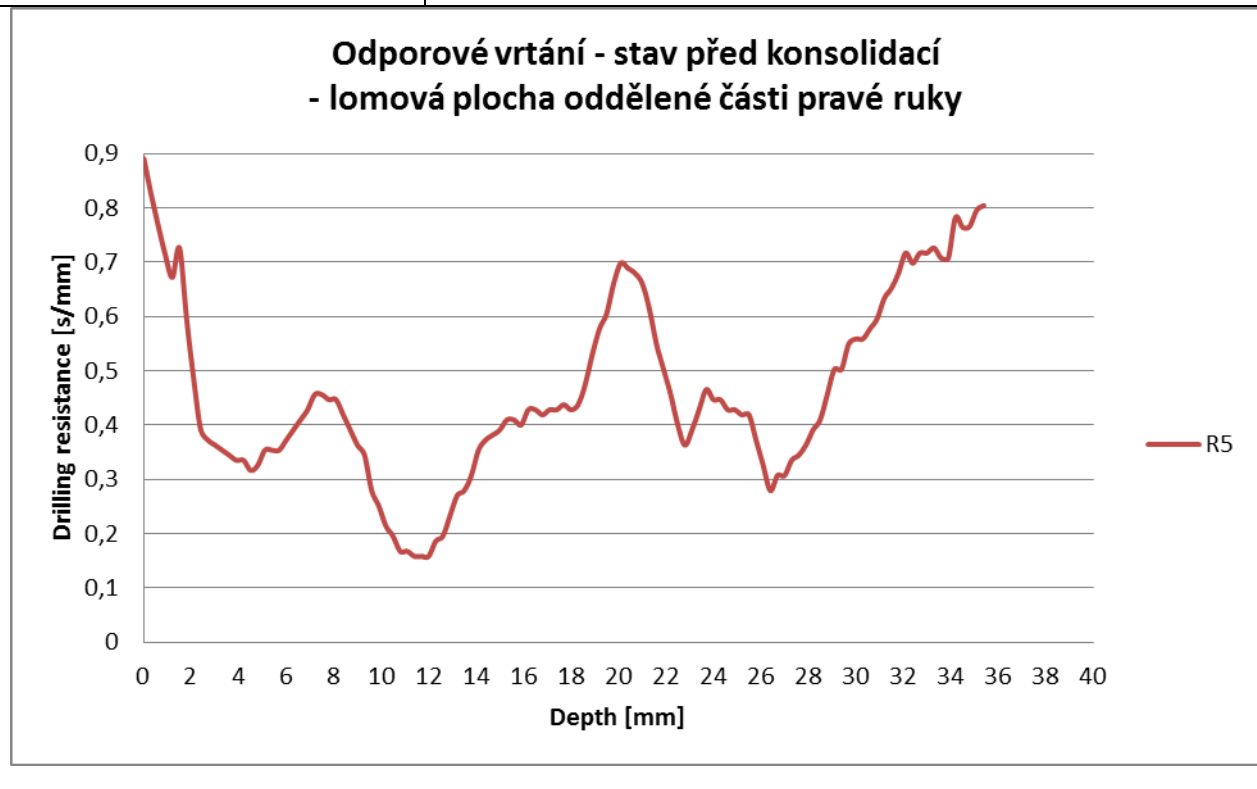
plocha po rozdělení lepeného spoje - povrch horniny pokrytý zbytky adheziva



Lokalizace:

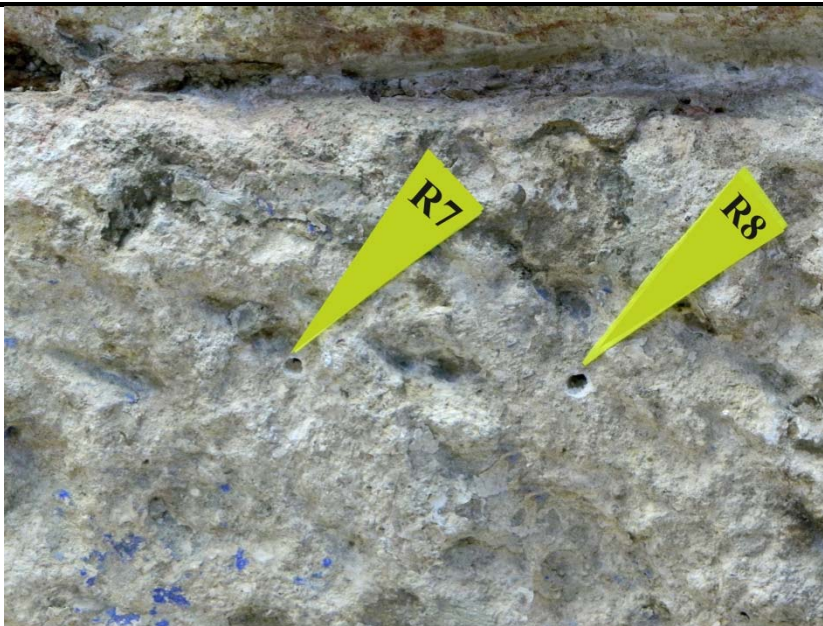
lomová plocha oddělené pravé ruky

Detail místa měření odporu vrtáním – R5



Měření vrtného odporu horniny

dobře dochovaný, soudržný povrch horniny hlavice

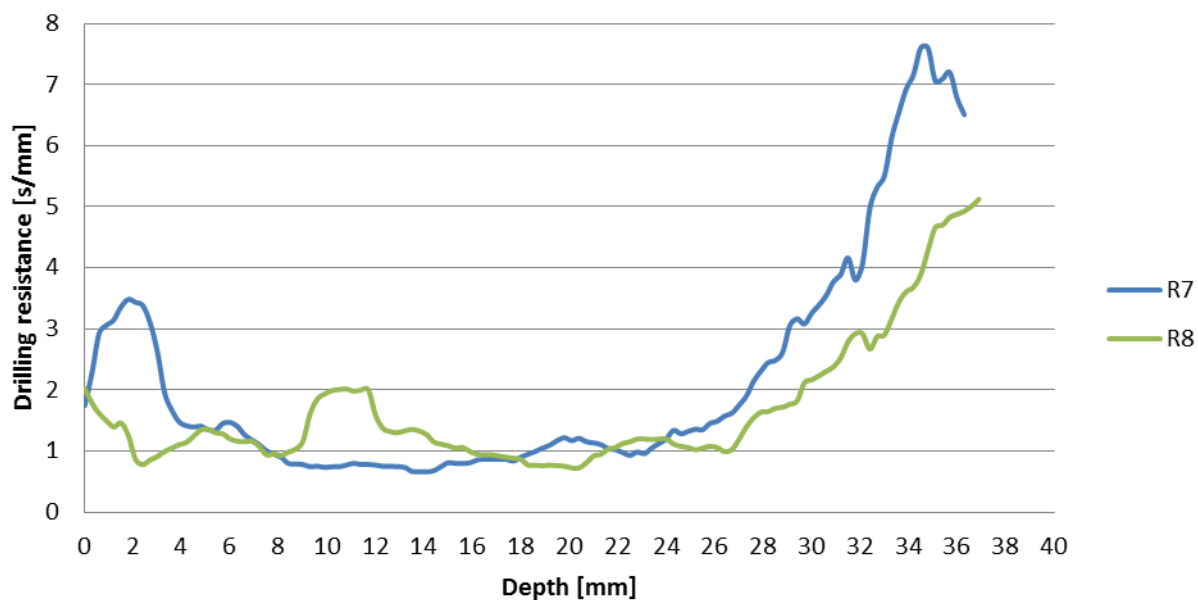


Lokalizace:

hrubě opracovaná zadní část
hlavice (dříve pod tmelem)

Detail míst měření odporu vrtáním – R7, R8

Odporové vrtání - stav před konsolidací - hrubě opracovaná zadní část hlavice podstavce



1.4.3. Zjištění pórovitosti a distribuce velikosti pórů horniny rtuťovou porozimetrií

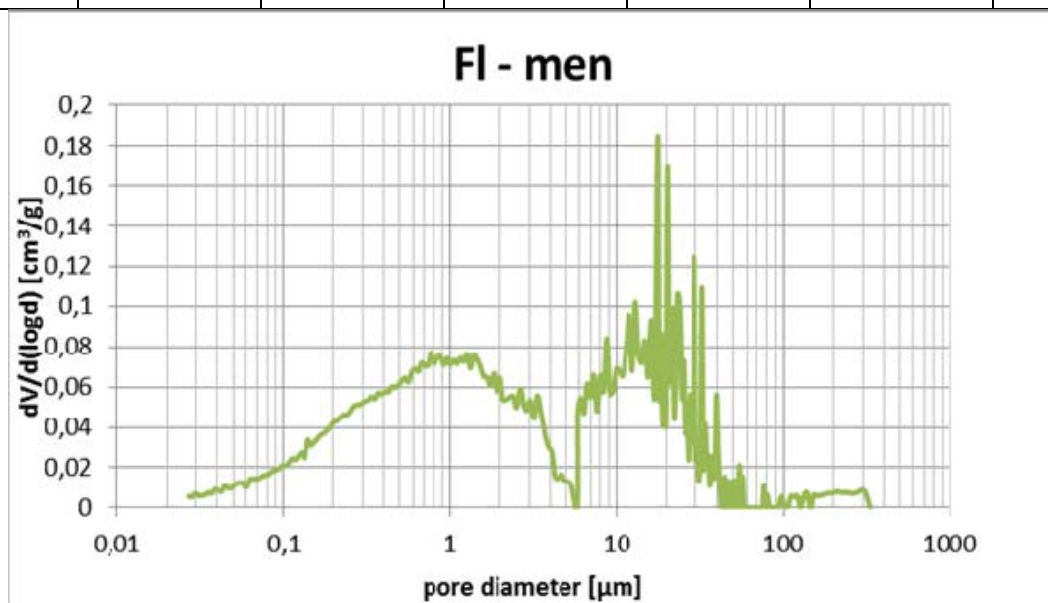
Pro měření byl použit rtuťový porozimetr značky Micromeritics, model AutoPore IV 9500, vsakování rtuti do kamene pod tlakem 0,003–228 MPa. Parametry rtuti při výpočtu velikosti pórů byly nastaveny na hodnoty 485 erg/cm² pro povrchové napětí kapalné rtuti a 130° pro úhel smáčení na kontaktu rtuti se vzorkem. Z naměřených dat byla vypočtena rtuti přístupná pórovitost, průměrný poloměr pórů, měrná hmotnost a měrný povrch pórů. Velikosti vzorků pro měření byla cca 1 cm³.

Výsledky – vzorek č. 1

sample	real density [g/cm ³]	porosity [%]	average pore diameter [μm]	pores surface [m ² /g]
Fl-men	2.58	28.9	0.46	1.37

Tabulka distribuce velikosti pórů:

μm	0,001-0,01	0,01-0,1	0,1-1	1-10	10-100	100-1000
%	0	4,58	31,54	33,31	28,39	2,18



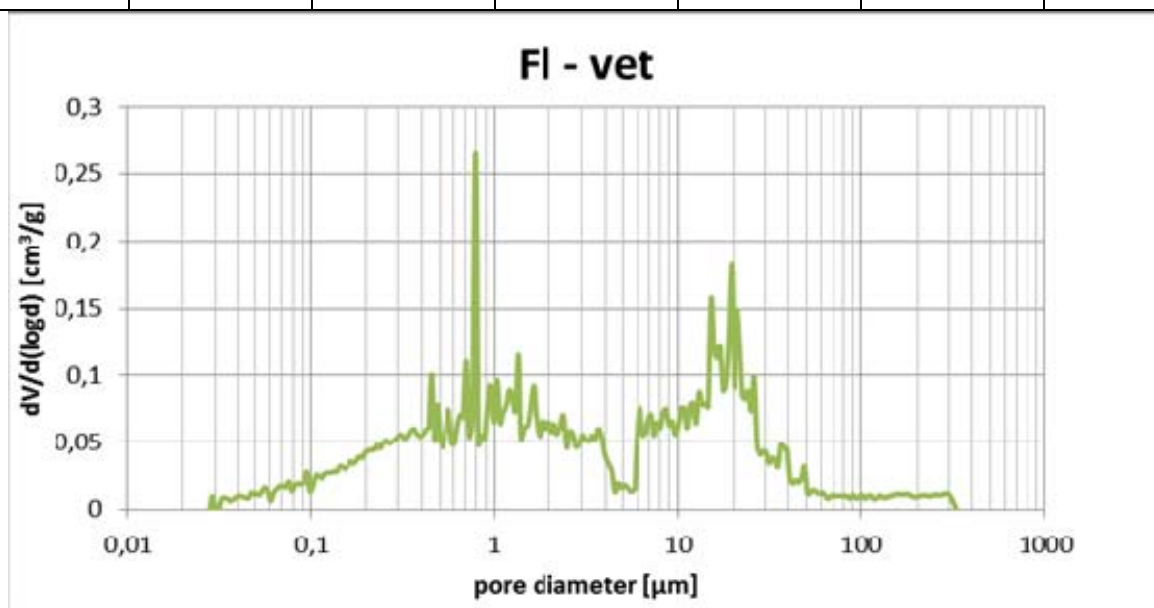
Křivka distribuce velikosti pórů získaná z MIP analýzy vápence

Výsledky – vzorek č. 1

sample	real density [g/cm ³]	porosity [%]	average pore diameter [μm]	pores surface [m ² /g]
Fl-vet	2.58	31.4	0.5	1.43

Tabulka distribuce velikosti pórů:

μm	0,001-0,01	0,01-0,1	0,1-1	1-10	10-100	100-1000
%	0	4,33	29,03	32,54	31,13	2,97



Křivka distribuce velikosti pórů získaná z MIP analýzy vápence

Vyhodnocení:

Z výsledků je patrné, že vápenec je poměrně porézní, otevřená pórovitost u obou měřených vzorků je podobná, okolo 30 %. V obou vzorcích je až 60 % pórů v rozmezí velikostí 1-100 μm a z toho kolem 30 % pórů v oblasti 10-100 μm. Tato měření dobře korelují s naměřenými vysokými hodnotami rychlosti absorpce vody horninou. Zároveň lze předpokládat poměrně dobrou penetraci vápenných suspenzí do porézního systému vápence.

2 STRUKTURNÍ KONSOLIDACE VÁPENNÝMI NANOSUSPENZEMI ŘADY CaLoSil[®]

2.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA SUSPENZE NANOČÁSTIC HYDROXIDU VÁPENATÉHO CaLoSil[®] E 25

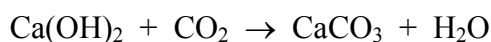
Základní vlastnosti, složení a charakteristika

Suspenze (disperze) částic hydroxidu vápenatého v alkoholu byla vyvinuta pro konsolidaci porézních vápenatých materiálů. Pod obchodním názvem CaLoSil[®] jsou komerčně vyráběné a distribuované konsolidanty firmy IBZ-Freiberg (Ingenieurbüro Dr. Ziegenbalg GbR), které jsou určeny především pro konsolidaci karbonátových materiálů.

Prostředek CaLoSil E 25[®] je koloidním roztok (sol nebo též disperze) po několik měsíců stabilních nanočástic hydroxidu vápenatého o střední velikosti částic 150 nm v disperzním prostředí ethanolu. Vápenné částice v tomto prostředku jsou 50 × až 100 × menší ve srovnání s velikostí částic vápenného mléka (vodná suspenze hydroxidu vápenatého připravená z hašeného vápna - cca 10 μm).²

Prostředek CaLoSil E 25[®] je bíle zbarvená kapalina.

Aplikace konsolidantu je nejvhodnější pomalým napouštěním, v případech silněji degradovaného materiálu v několika cyklech. Materiál by měl být před aplikací konsolidantu suchý a nezatížený vodorozpustnými solemi. Po napuštění dochází do několika hodin k odpaření rozpouštědla a dále v přítomnosti oxidu uhličitého ve vzduchu ke karbonataci hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý. Ten je chemicky kompatibilní s původním karbonátovým materiálem a má funkci pojiva v poškozené hornině. Nanočástice obsažené ve suspenzi mají vysokou reaktivitu a v ošetřeném materiálu karbonatují rychle. Karbonatace je ukončena cca po několika dnech až týdnech, v závislosti na konkrétních podmínkách. Reakce probíhá podle rovnice:



Pozitivně hodnocené vlastnosti konsolidantu

Hlavní výhodou suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého jako konsolidantu pro vápenaté materiály je materiálová kompatibilita konečného produktu konsolidace – uhličitánu vápenatého se zpevňovaným materiálem.

Předností účinné látky nanočástic hydroxidu vápenatého je jejich vysoká chemická čistota, definované složení a nízká škodlivost pro životní prostředí (neobsahuje toxické látky).

Nanosuspenze má nízkou viskozitu, v závislosti na koncentraci hydroxidu vápenatého se viskozita nanosuspenze pohybuje mezi 150 až 350 mPas. Částice hydroxidu vápenatého mají schopnost relativně dobré penetrace do porézních systémů hornin, malt, omítek s dostatečně velkými póry (přes 1 μm).

Konsolidací nedochází ke vzniku vedlejších produktů, ethanol se odpařuje rychle. Po konsolidaci nedochází k významným změnám otevřené porosity a schopnosti materiálu propouštět vodní páry.

² BAYER, K., D. MACOUNOVÁ a L. MACHAČKO. Nanosuspenze hydroxidu vápenatého jako konsolidanty porézních vápenců a vápenných omítek – od laboratorních testů k praktické aplikaci. In: *Acta Artis Academica 2012: Znalost a praxe ve výtvarném umění; Sborník 4. mezioborové konference ALMA*. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2012, s. 325-346. ISBN 978-80-87108-33-8.

Konsolidanty mají na základě svého chemického složení také biocidní účinek. Ethanol jako dezinfekční a dehydratační médium atakuje biologické organismy. Hydroxid vápenatý vytváří přechodně alkalické prostředí, které je pro vznik nových biologických organismů nepříznivé.

Negativně hodnocené vlastnosti a možnosti jejich eliminace

Po delší době skladování prostředku může v suspenzi docházet k aglomeraci částic hydroxidu vápenatého, což má za následek zvyšování velikosti dispergovaných částic. Aglomerací částic se zvyšuje tendence k jejich sedimentaci a zhoršuje se schopnost penetrace do porézních systémů. Doporučená doba spotřeby se obvykle pohybuje okolo 6 měsíců od data výroby. Aglomeraci a následnou sedimentaci částic lze zpomalit občasným protřepáním suspenze.

Jedná se o bezvodé systémy. Kontakt nanosuspenze s vodou zhoršuje její stabilitu; dochází k shlukování částic hydroxidu vápenatého a následně jejich sedimentaci. Je proto nutné dbát opatrnosti při zpracování a uskladnění (např. zamezit kontaktu s kapalnou vodou, zavírat nádobu s konsolidantem apod.).

2.2 STRUKTURNÍ KONSOLIDACE

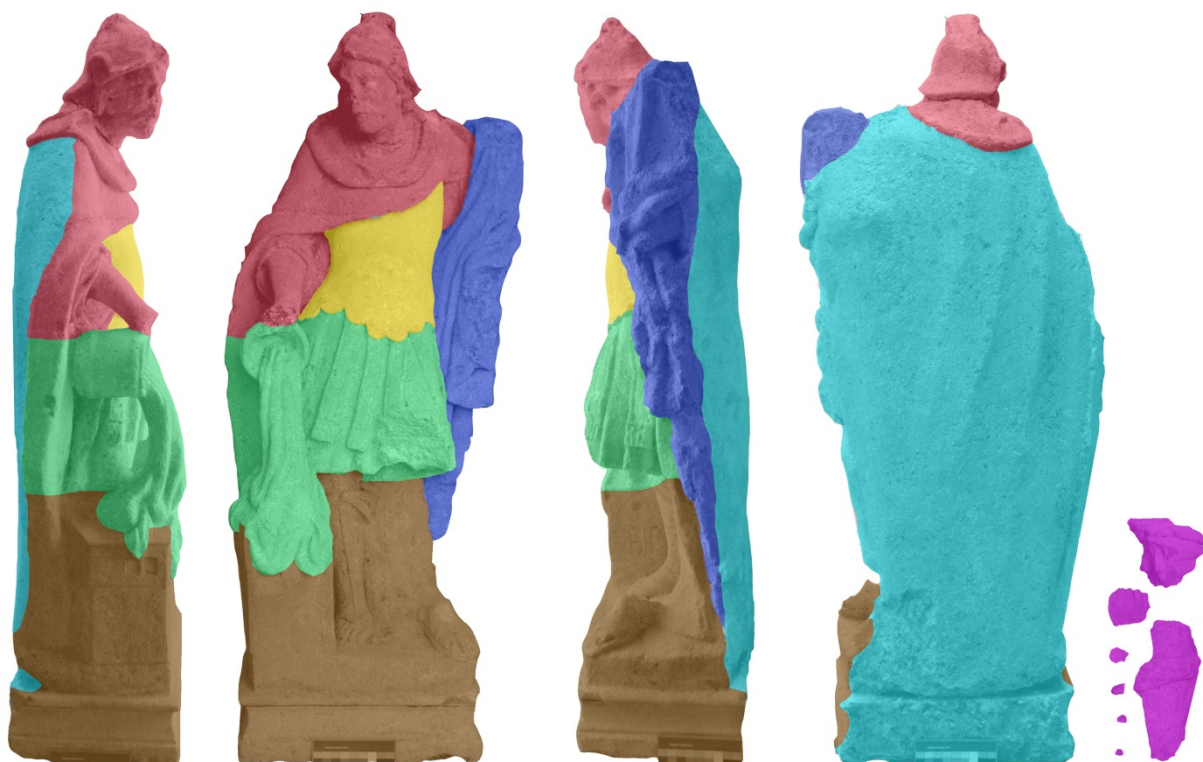
Na základě výsledků průzkumu, zejména pak měření schopnosti horniny přijímat kapaliny (a to jak vodu, tak konsolidační prostředek na bázi vápenné nanosuspenze), byl pro účely strukturální konsolidace sochy sv. Floriána v rámci projektu Nanolith zvolen prostředek CaLoSil[®] E25 - suspenze nanočástic hydroxidu vápenatého dispergované v ethanolu o koncentraci 25 g/l.

Konsolidant byl aplikován na suchý kámen za pomoci stříček různých velikostí, lokálně za pomoci injekčních stříkaček s jehlami. Podmínky aplikace a následného zrání konsolidantu byly následující: teplota okolo 10-15 °C a relativní vzdušná vlhkost 70-80 %. Zpevňovací prostředek byl vždy aplikován do nasycení daného místa tak, aby nestékal a nezůstával zadržován na povrchu sochy, v záhybech apod. Případný přebytečný, nevsáknutý kapalný konsolidant byl neprodleně odsáván buničinou, nebo jiným savým materiálem.

V průběhu konsolidace byla sledována spotřeba konsolidantu na jednotlivých ošetřovaných plochách. Aby bylo možné spotřebu snadněji sledovat, byl povrch sochy rozdělen na několik napouštěných oblastí, u kterých byla následně změřena jejich plocha. Spotřeba tak mohla být vzhledem k této ploše přepočítána a vyjádřena v litrech na metr čtvereční. Na strukturální konsolidaci jednotlivých částí sochy sv. Floriána, jejichž plocha dohromady tvoří přibližně 4,3 m², bylo celkem spotřebováno přibližně 6,5 litrů konsolidantu na bázi nanosuspenze hydroxidu vápenatého o koncentraci 25 g/l. Spotřeba CaLoSilu[®] E25 pro strukturální zpevnění sochy se pohybovala od 1 do 2,2 l/m² (v závislosti na charakteru a poškození povrchu). Průměrná spotřeba pak činila 1,6 l/m².

Po každém dni napouštění byl vždy kámen překryt polyethylenovou folií, aby se zpomalil odpar rozpouštědla a zamezilo se zpětné migraci konsolidantu (vzniku bílého zákalu).

Napouštěcí plocha	plocha [m ²]	reálná spotřeba [l]	spotřeba [l/m ²]	počet aplikačních cyklů
Hlava, hrud', ruka	0,60	1,05	1,8	3
Trup	0,16	0,33	2,1	3
Praporec	0,58	1,25	2,2	3
Suknice, vědro	0,81	0,85	1,0	3
Nohy, sokl – přední a boční strany	0,90	1,30	1,4	3
Zadní plocha sochy, sokl ze zadní strany	0,85	1,25	1,5	2
Fragmenty k osazení	0,34	0,45	1,3	2
CELKEM *průměrná spotřeba	4,25	6,48	1,6*	3



Vyznačení jednotlivých napouštěných ploch, u kterých byla následně změřena jejich plocha, byla zaznamenána reálná spotřeba konsolidantu a stanovena jeho spotřeba v litrech na m²

2.2.1 Fotodokumentace aplikace vápenných nanosuspenzí

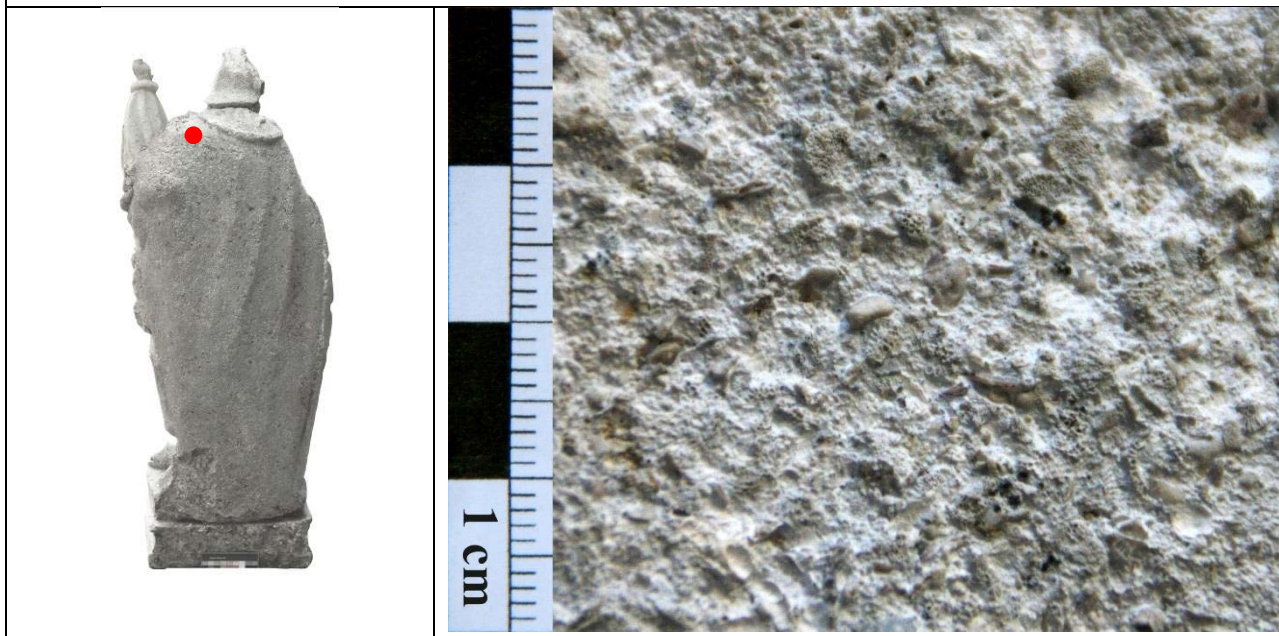


Strukturní konsolidace sochy sv. Floriána - napouštění suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého CaLoSil®E25 pomocí laboratorní stříčky

3. POSOUZENÍ VÝSLEDKŮ KONSOLIDACE

3.1. Hodnocení rychlosti absorpce vody po konsolidaci

Měření rychlosti absorpce vody pomocí Karstenovy trubice – po konsolidaci erodovaný, otevřený povrch horniny

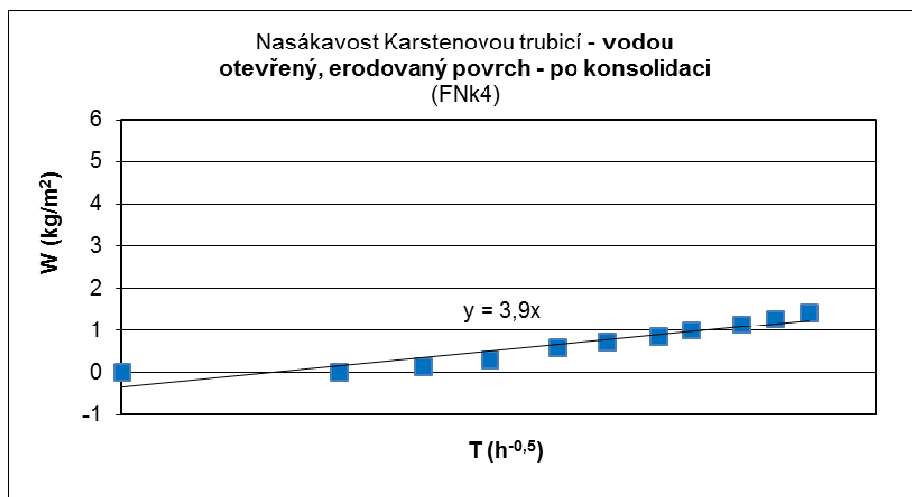


Lokalizace:
levé rameno pod kapucí na
zadní straně sochy

Detail místa měření pomocí Karstenovi trubice, po konsolidaci – FNk4

Výsledky měření:

Čas T (min)	Objem V (ml)
1	0
2	0,1
3	0,2
4	0,4
5	0,5
6	0,6
7	0,7
8	0,8
9	0,9
10	1

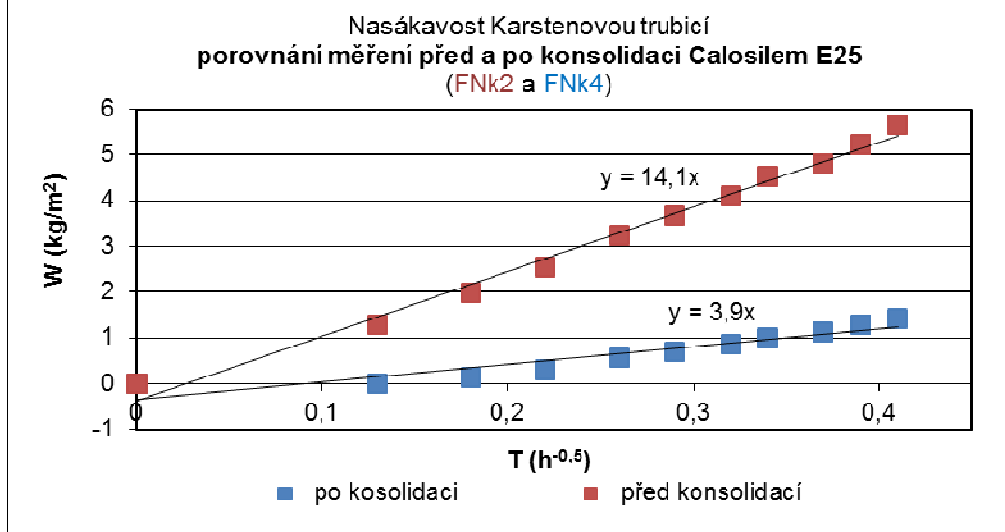


Koeficient nasákavosti:

$$W = 3,9 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$$

Porovnání výsledků měření rychlosti absorpce vody pomocí Karstenovy trubice erodovaný, otevřený povrch horniny

Výsledky měření:



Koeficient nasákavosti – před konsolidací: $W = 14,1 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$

Koeficient nasákavosti – po konsolidaci: $W = 3,9 \text{ kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$

Vyhodnocení

Srovnání rychlosti nasáknutí vápence vodou před konsolidací a po konsolidaci (po karbonataci vápenného prostředí) zřetelně ukazuje, že v důsledku ošetření vápence nano-vápennou suspenzí došlo ke snížení rychlosti pronikání vody.

2.3 Posouzení vrtného odporu horniny před a po konsolidaci

Vyhodnocení

Po konsolidaci byla měření opakována v blízkosti vrtů, kde byla provedena měření před konsolidací. Pro měření byly záměrně vybrány plochy, které byly doplněny v další fázi restaurování umělým kamenem (tmelem) – plochy pod uvolněnými, odlomenými nebo chybějícími částmi sochy. Výběr byl podmíněn snahou minimalizovat poškození povrchu sochy. Obecně lze konstatovat, že průměrný odpor vůči vrtání byl po konsolidaci vyšší než před konsolidací.

3.4. Posouzení povrchové soudržnosti vápence pomocí tzv. peeling testu

Měření a hodnocení výsledků bylo provedeno podle postupu uvedeném v článku *Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J.: Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. Materials and Structures, 2012, Roč. 45, č. 4, pp. 505-520, ISSN 1359-5997.*

Měření bylo provedeno na těchto místech:

FP1 – nekonsolidovaný degradovaný povrch, lomová plocha

FP2 – konsolidovaný degradovaný povrch



Místo měření FP1- degradovaný povrch



Místo měření FP2- konsolidovaný povrch

Tabulka hmotnosti materiálu [g] uvolněného odtržením lepicí pásky:

	Sv. Florián, Vratěnin	
Odtrh č.	FP1	FP2
1	0,0033	0,0032
2	0,0021	0,0420
3	0,0031	0,0015
4	0,0017	0,0035
5	0,0018	0,0002
6	0,0024	0,0000
7	0,0095	0,0003
8	0,0023	0,0014
9	0,0023	0,0018
10	0,0009	0,0015
Konst. A	0,0017	0,0012
Průměr	0,0022	0,0015

Vyhodnocení

Pro hodnocení efektu zpevnění kamene byl využit tzv. peeling test. Byl zjištěn pokles v odtrženém množství zrn kamene na konsolidovaném místě oproti nekonsolidovanému povrchu o 47 %, což dokládá vyšší povrchovou soudržnost vápence po konsolidaci.

Vzhledem k tomu, že zjištěné rozdíly ve vlastnostech povrchu na různých místech jednoho objektu jsou vysoké, je nutné dbát na to, aby hodnocení konsolidačního efektu peeling zkouškou bylo provedeno na obdobném místě objektu (nejlépe provedením peeling testu na místě A před ošetřením objektu a po ošetření objektu na místě B, těsně sousedícím s místem A, za předpokladu stejné původní subjektivně hodnocené kvality povrchu v místě A i B.

Závěr

Průzkumem byly zjištěny hlavní projevy poškození vápence a jeho základní materiálové vlastnosti. Metodou rtuťové porozimetrie bylo zjištěno, že se jedná o porézní typ biodetritického litavského vápence s celkovou pórovitostí okolo 30 % a poměrně vysokým podílem pórů o velikosti 10-100 μm . Až 60% pórů má velikost v rozmezí 1-100 μm a z toho cca 30 % pórů v oblasti 10-100 μm . Tyto výsledky dobře korelují s naměřenými vysokými hodnotami rychlosti absorpce vody horninou. Zkouškou absorpce vápenné suspenze byla zjištěna rychlost vsakování suspenze do horniny. Zjištěná hodnota koeficientu absorpce suspenze CaLoSil® E25 ($3,3 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$) svědčí o tom, že penetrace suspenze do kamene je ve srovnání s vodou výrazně pomalejší (3krát), nicméně suspenze do kamene penetruje.

Vzhledem k typu poškození, výsledku průzkumu i zkoušek byla socha Floriána celoplošně napuštěna vápennou nanosuspenzí CaLoSil® E25. Průměrná spotřeba konsolidačního prostředku byla přibližně $1,6 \text{ l/m}^2$ přičemž na více erodovaných plochách dosahovala spotřeba až $2,2 \text{ l/m}^2$. Vzhledem k dosavadním zkušenostem s konsolidací podobného typu vápence lze očekávat hloubku penetrace vápenné nanosuspenze okolo 1,5-2 cm. Vzhledem k tomu, že tyto typy vápenců vykazují poškození především v povrchových vrstvách do hloubky několika mm, je předpokládaná hloubka penetrace uspokojivá.

Podle subjektivního hodnocení restaurátorem vykazoval zpevňovaný povrch vápence zlepšení pevnosti a soudržnosti a to i na silně erodovaných plochách. Dle vizuálního hodnocení povrchu bylo patrné, že došlo k vyplnění porézní struktury kamene novým pojivem a tím došlo k jejímu scelení. Tento poznatek byl potvrzen měřením nasákavosti povrchů po konsolidaci, kdy došlo ke snížení rychlosti absorpce vody oproti stavu před konsolidací. Změna soudržnosti byla hodnocena peeling testem. Byl zjištěn pokles hmotnosti odtrženého materiálu po zpevnění o 47 %, což dokládá vyšší povrchovou soudržnost vápence po konsolidaci.

Efekt konsolidace byl hodnocen také porovnáním koeficientu absorpce vody do kamene před jeho zpevněním a po zpevnění. Srovnání rychlosti nasáknutí vápence vodou před konsolidací a po konsolidaci (po karbonataci vápenného prostředku) zřetelně ukazuje, že v důsledku ošetření vápence nano-vápennou suspenzí došlo ke snížení rychlosti pronikání vody.