

Zpevnění vápenných stavebních materiálů vápennou nanodisperzí

Zuzana Slížková, Dita Frankeová

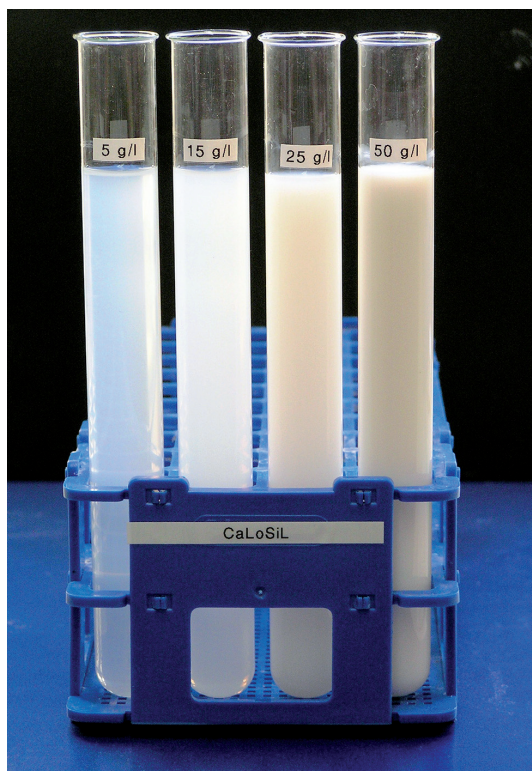
V současné době dochází k rozvoji nanotechnologií a nanomateriálů ve všech odvětvích lidské činnosti. Tyto postupy nacházejí uplatnění i v oborech, jako je restaurování a oprava historických památek. Příkladem je konsolidace degradovaného vápence nebo vápenné omítky pomocí nanočástic hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholu. Ačkoli je tato technologie relativně nová a první komerční zpevňující prostředek na bázi vápenných nanočástic je dostupný od roku 2006 (CaLoSiL®), spektrum nanovápenných disperzí pro konsolidaci degradovaných stavebních vápenných materiálů se rozrůstá, a s tím i zkušenosti s jejich účinky (Ziegenbalg 2008; Drdácký et al. 2009; López-Arce et al. 2010). Nanodisperze hydroxidu vápenatého v různých alkoholech jsou v ÚTAM AV ČR testovány od roku 2007. Nejprve byl zkoušen vliv nanodisperzí na mechanické vlastnosti vápenné omítky ve studii zaměřené na účinnost vápenné vody ve srovnání s jinými zpevňujícími prostředky (Drdácký a Slížková 2008). V dalších letech byl zkoumán vliv nanodisperzí vápna na vlastnosti vybraných druhů malt a kamene. I v tomto výzkumu byly prioritně sledovány mechanické vlastnosti ošetřovaného materiálu, z dalších materiálových vlastností byly testovány zejména pórovitost a nasáklavost v závislosti na intenzitě ošetření substrátu (Slížková et al. 2010; Slížková 2011; Moreau et al. 2010).

Vlastnosti nanodisperze CaLoSiL ve srovnání s dalšími zpevňovači

Pro konsolidaci vybraných substrátů byly v ÚTAM zkoušeny produkty CaLoSiL E 15, CaLoSiL E 25, CaLoSiL E 50 a CaLoSiL IP 25. Jedná se o disperze hydroxidu vápenatého o velikosti částic 50–200 nm v ethanolu (E) nebo isopropylalkoholu (IP). Koncentrace hydroxidu vápenatého v testovaných produktech je v rozmezí 15 až 50 g/l (**obr. 157**).

Z hlediska svého chemického složení se nanodisperze hydroxidu vápenatého nabízejí zejména pro aplikaci na materiály, jejichž složkou je uhličitán vápenatý: opuku, vápence, vápenné malty. Tyto stavební materiály, pokud vyžadují strukturální zpevnění, jsou v ČR impregnovány především vápennou vodou (historické vápenné omítky) nebo estery kyseliny křemičité.

Zkoumané produkty CaLoSiL i vápenná voda obsahují stejnou účinnou látku – hydroxid vápenatý. Zatímco ve vápenné vodě je velikost iontu vápníku malá, cca 0,1 nm (d'Armada a Hirst 2011), částice hydroxidu vápenatého ve zpevňujících prostředcích CaLoSiL jsou podstatně větší (50–200 nm). Tato vlastnost omezuje použití vápenné disperze na zpevňování materiálů s dostatečně velkým průměrem otevřených pórů. Množství hydroxidu vápenatého



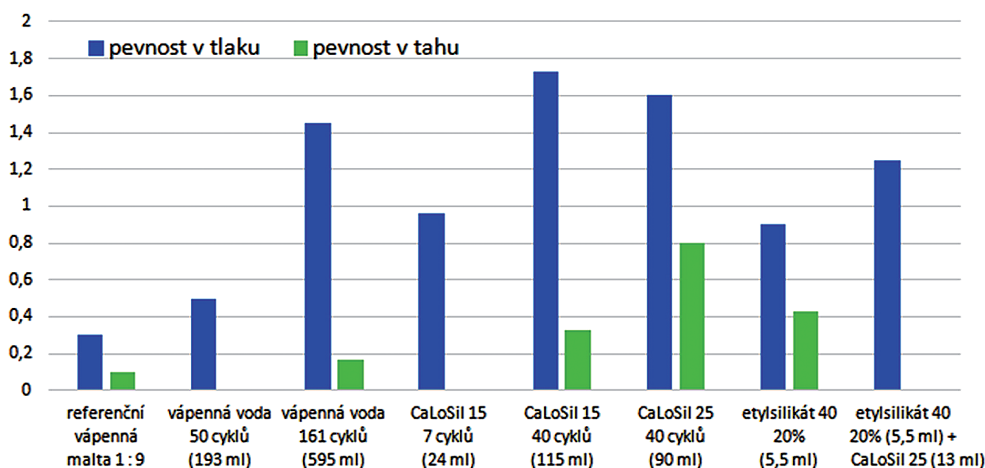
OBRÁZEK 157: Vzhled produktů *CaLoSiL* (nanodisperze hydroxidu vápenatého v ethanolu) při různých koncentracích účinné látky (Foto G. Ziegenbalg)

ve vápenné vodě je velmi malé (1,7 g/l při 20 °C) a v případech, kdy je potřeba vnést do zpevňovaného materiálu větší množství vápna, produkty *CaLoSiL* nabízejí více koncentrované varianty (5 až 50 g/l). Výhodou vyšší koncentrace hydroxidu vápenatého v *CaLoSiL*ech je především možnost zkrácení doby trvání zpevňovacího procesu ve srovnání s vápennou vodou. K urychlení celkového konsolidačního procesu přispívá i rychlejší vysychání ethanolu nebo isopropylalkoholu ve srovnání s rychlostí vysychání vápenné vody.

Estery kyseliny křemičité (TEOS, Etylsilikát 40) vnášejí do zpevňovaného materiálu na rozdíl od vápenné vody a vápenných nanodisperzí amorfni oxid křemičitý. Množství účinné složky (SiO_2) v komerčně dostupných produktech na bázi esterů kyseliny křemičité je obvykle 100–500 g/l, tedy mnohem vyšší ve srovnání s uvedenými vápennými prostředky. V praxi bývají organokřemičité prostředky aplikovány na zpevňovaný substrát většinou pouze jednorázově nebo dvojnásobným napuštěním materiálu.

Úspěšnost zpevňovacího procesu ovlivňuje celá řada faktorů. Mezi základní vlastnosti a parametry, které je třeba vzít v úvahu při návrhu technologie zpevnění, patří: chemické a mineralogické složení zpevňovaného materiálu, pevnost materiálu před zpevněním, velikost a tvar otevřených pórů, pórovitost, velikost iontů, molekuly nebo částice účinné zpevňující látky ve zpevňujícím produktu, chemické složení a koncentrace účinné složky, rychlost

Pevnost vápenné malty 1 : 9 po ošetření různými konsolidanty



OBRÁZEK 158: Pevnosti chudé vápenné malty po aplikaci různých konsolidačních prostředků v různých množstvích (objem maltových tělísek pro pevnost v tlaku byl 16 cm³ a tělíska absorbovala během jedné impregnace 2–4 ml zpevňujícího prostředku)

vysychání a tvrdnutí účinné látky ve zpevňovaném substrátu při konkrétních teplotně vlhkostních podmínkách materiálu a okolního vzduchu (Ferreira Pinto a Delgado Rodrigues 2008). Znalost uvedených parametrů je dobrým základem pro návrh technologie zpevnění – typ zpevňujícího prostředku, koncentrace účinné složky, způsob aplikace konsolidantu, počet opakovaných aplikací v rámci jednoho konsolidačního procesu (Drdáček et al. 2012), způsob ošetřování substrátu po impregnaci. Důležitým nástrojem jsou při studiu chování konsolidačních produktů experimenty na reálných objektech i laboratorní experimenty s využitím modelových substrátů reprezentujících určité typy zpevňovaných materiálů.

Zpevnění malty s nízkým obsahem vápna nanodisperzemi CaLoSiL

Pro studium efektu CaLoSiLu a dalších konsolidačních prostředků na vlastnosti vápenné malty s nízkým obsahem vápna byla připravena tělíska z malty o složení 1:9 obj. (vápenný hydrát: praný maltový písek). Z chudé čerstvé malty byla vydusána tělíska vhodných tvarů pro zkoušky pevnosti v tlaku a v tahu. Různé konsolidační prostředky byly aplikovány na zkarbonatovanou maltu po půl roce od přípravy vzorků, 2 měsíce po konsolidaci malt byla měřena pevnost zkušebních tělísek o tloušťce 5 mm. Připravená vápenná malta měla pórovitost 32 % a významná část pórů měla průměr kolem 100 μm. V menší míře malta obsahovala i menší póry o průměru 0,1–1 μm. Vlastnosti vápenné malty (rel. vysoká pórovitost tvořená z velké části relativně velkými póry) umožňovaly penetraci nanodisperze CaLoSiL E 15 a IP 25 i ve větším množství (až 40 cyklů). Jeden aplikační cyklus zpevňujícího prostředku se skládal z prosycení celého zkušebního vzorku konsolidantem a následného vyschnutí. Záměrem experimentu bylo porovnat efekt impregnace tohoto typu malty vápennou vodou, dvěma typy vápenné nanodisperze CaLoSiL, esterem kyseliny křemičité a kombinací jednotlivých prostředků. Nárůst pevnosti malty po opakované impregnaci vybranými prostředky je ilustrován na **obrázku 158**.



OBRAZEK 159: Změna barvy povrchu maltového tělíska po mnohonásobné aplikaci CaLoSiLu IP 25 (vlevo) ve srovnání s původním vzhledem malty (vpravo)

Z výsledků je zřejmé, že vápenná voda zpevňuje porézní vápennou omítku významněji až po nanesení vysokého počtu aplikačních cyklů (161 cyklů). Konsolidace malty 50 cykly vápenné vody přinesla určité, ale malé zvýšení tlakové pevnosti malty. Prokazatelný zpevňující efekt byl zjištěn u vápenných nanodisperzí CaLoSiL, které byly pro účel srovnání s vápennou vodou aplikovány rovněž ve vysokém počtu cyklů (40 cyklů). Dostatečného zpevnění bylo dosaženo CaLoSiLem E 15 i při menším počtu aplikací (7 cyklů). Díky rychlému schnutí prostředku v laboratorních podmínkách se všech 7 cyklů CaLoSiLu E 15 podařilo aplikovat během jednoho dne. Nejméně pracné (2 cykly) bylo zpevnění malty zředěným esterem kyseliny křemičité (obsah SiO_2 v produktu cca 80 g/l). Z hlediska času a výše zpevnění se ukázala efektivní i varianta kombinovaného napuštění malty zředěným esterem kyseliny křemičité s následnou aplikací CaLoSiLu IP 25 v několika cyklech, vždy po vyschnutí předchozí dávky konsolidačního prostředku. Vyšší koncentrace účinné látky nevedla vždy k úměrně vyššímu zpevnění. Míru zpevnění ovlivňuje nejen množství vápna ve zpevňujícím prostředku, ale také rozložení prostředku ve zpevňované vrstvě materiálu. Cílem zpevňujícího procesu je rovnoměrné rozložení zpevňující látky v potřebné hloubce konsolidované omítky (malty).

Vysoce intenzivní impregnace malty CaLoSiLem IP 25 (40 cyklů) měla za následek zblednutí povrchu maltového tělíska (**obr. 159**).

V další fázi byl studován vliv CaLoSiLu E 25 na zpevnění vápenných omítek s různým obsahem pojiva. Vápenné malty byly připraveny v objemových poměrech pojivo: plnivo 1:4, 1:6 a 1:9. Otevřená pórovitost malt se pohybovala v rozmezí 28 % (1:4) až 32 % (1:9) a s rostoucím podílem plniva se zvyšoval podíl pórů velikosti okolo 100 μm . CaLoSiL E 25 velmi dobře penetroval do všech vzorků malt. Největší zpevňující efekt byl zaznamenán u nejhudší malty (1:9), u níž došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku po 10 aplikacích na osminásobek hodnoty pevnosti zjištěné u neošetřené malty. Pevnost v tahu za ohybu této malty vzrostla po 10 aplikacích trojnásobně a pórovitost přístupná vodě poklesla z 32 na 28,8 %.

Provedené laboratorní experimenty potvrdily, že přípravky CaLoSiL E 15, E 25 i IP 25 prokazatelně zpevňují omítky s vápenným pojivem, pokud má omítka vhodnou distribuci velikosti pórů. Čím vyšší pórovitost malty a vyšší podíl pórů o průměru nad 10 μm , tím větší

nárůst pevnosti byl dosažen. Použití v restaurátorské praxi musí být vždy přizpůsobeno vlastnostem ošetřovaného materiálu. Optimální způsob konsolidačního procesu konkrétního objektu pomocí vápenné nanodisperze CaLoSiL by měl být navržen na základě posouzení materiálových vlastností zpevňovaného materiálu a na základě výsledků testů na zkušební ploše objektu.

Na základě popsanych a dalších experimentů byl formulován památkový postup „Zpevnění historické vápenné omítky disperzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu“ (Slížková a Frankeová 2015a).

Zpevnění poréznych vápenců nanodisperzemi CaLoSiL

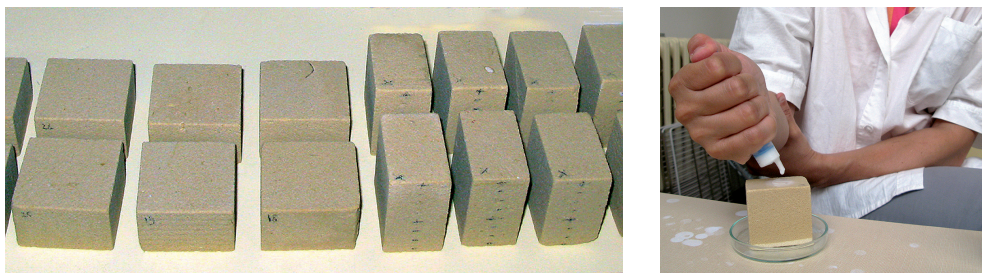
Prostředky CaLoSiL E 15, E 25 a IP 25 byly studovány také jako potencionální zpevňovače kamene. Penetrace prostředků CaLoSiL do „zdravé“ opuky z lomu Přední Kopanina byla neúspěšná. Nepoškozená opuka prostředky CaLoSiL neabsorbovala, protože velikost jejich pórů je velmi malá (0,1 μm) v poměru k velikosti částic této nanodisperze. Zkoušky na reálném objektu byly provedeny na Hladové zdi v Praze. V tomto případě degradovaná opuka absorbovala prostředek CaLoSiL E 25 sítí jemných prasklin do hloubky 2 cm (po 30 min. napouštění). Systematický výzkum zpevňujícího efektu však nebyl proveden, protože stupeň i projevy poškození opuky byly velmi rozdílné. Vzorok opuky z Hladové zdi navíc obsahoval vysoké množství vodorozpustných solí (dusičnany, chloridy, sírany a sodné, draselné a vápenné kationty).

Největší soubor laboratorních zkoušek byl proveden na maastrichtském vápenci (**obr. 160**). Tento typ vápence obsahuje póry o průměru cca 48 μm (**tabulka 4**) a kámen tak absorboval i typy CaLoSiLu s vyšší koncentrací (50 g/l) v krátkém čase do značné hloubky (5 cm). Tento vápenc je velmi homogenní s velmi řídkce se objevující vrstevnatostí a obsahuje dobře třídkené částice s velikostí okolo 100 μm , které jsou reprezentovány zejména drcenými schránkami mořských živočichů, a jen vzácně obsahuje částice křemene (Rescic et al. 2010). Vzhledem k nízké pevnosti tohoto kamene byl nárůst pevnosti po impregnaci dobře měřitelný a mohly být provedeny srovnávací zkoušky sledující vliv koncentrace CaLoSiLu, počtu cyklů, typu alkoholu na distribuci prostředku v kameni a změnu fyzikálních vlastností kamene po impregnaci. Byly sledovány účinky CaLoSiLu E 25, E 50 a IP 25 po 2, 4 a 6 cyklech, přičemž 1 cyklus reprezentoval prosycení celého objemu zkušebního vzorku kamene (75 cm^3) stejnou dávkou prostředku (30 ml).

Experimentální výzkum byl zaměřen na stanovení vlivu tří konsolidačních prostředků na vlastnosti vápence pomocí nedestruktivních metod (porozita, rychlost ultrazvukových vln) i destruktivního testování (tahová pevnost za ohybu, tlaková pevnost). S výjimkou tlakové pevnosti byly klíčové vlastnosti kamene vyhodnoceny také v hloubkovém profilu v různé vzdálenosti od konsolidovaného povrchu.

TABULKA 4: Vlastnosti maastrichtského vápence

Kámen	Nasákavost [% hm.]	Absorpční koeficient [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1/2}$]	Objemová hmotnost [g/cm^3]	Otevřená pórovitost [% obj.]	Střední velikost pórů [μm]
Maastrichtský vápenc	34,4	20,2	1,3	50	48



OBRÁZEK 160: Sada zkušebních těles maastrichtského vápence (vlevo) a postup zpevňování jednoho vzorku smáčením povrchu kamene vápennou nanodisperzí pomocí injekční stříkačky (vpravo)

Na základě provedených zkoušek byl vyhodnocen optimální konsolidační postup pro testovanou horninu: rovnoměrné a dostatečné zpevnění bylo dosaženo dvakrát za sebou provedenou aplikací prostředku CaLoSiL E 25. Vyšší počet aplikací měl za následek nadměrný nárůst pevnosti v povrchové vrstvě kamene. Po dvou aplikacích CaLoSiLu E 25 došlo k nárůstu tahové pevnosti za ohybu o 20 % a k nárůstu tlakové pevnosti o 50 % (CaLoSiL E 25). Ošetření vápennou nanodisperzí vedlo k jen velmi mírnému poklesu otevřené pórovitosti kamene (**tabulka 5**), a tím lze předpokládat i mírné omezení jeho nasákavosti. Následkem dvojnásobného prosycení vápence nanodisperzí CaLoSiL E 25 nedošlo ke změně barvy kamene. Takto ošetřené vzorky vykazaly rovnoměrné rozložení pevnosti uvnitř hloubkového profilu a zároveň nízký pokles porozity.

TABULKA 5: Výsledky stanovení porozity dostupné pro vodu

Maastrichtský vápence	Pórovitost přístupná vodě (RILEM I/I)	Pokles pórovitosti	
	[%]	[%] abs.	[%] rel.
Neošetřeno	50,3		
Ošetřeno CaLoSiL E 25 – 6 aplikací	47,4	2,9	5,8
Ošetřeno CaLoSiL IP 25 – 6 aplikací	47,4	2,9	5,8

Vedle uvedených laboratorních zkoušek opuky a maastrichtského vápence byly efekty vápenných nanodisperzí hodnoceny také na kutnohorském vápenci, na některých typech litavských vápenců a na umělých kamenech modelujících degradované porézní vápence se sníženou soudržností zrn. Jedním z výsledků tohoto výzkumu je následující památkový postup.

Zpevnění bělavého degradovaného porézního vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu (Památkový postup)

Památkový postup je určen pro využití při restaurování objektů, kde se vyskytuje jako materiál bělavý porézní 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 ztvrdne 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 milimetrů až centimetrů, což je nejčastější tloušťka materiálu, vyžadující zpevnění. Zároveň je důležité, aby nové pojivo bylo jak funkční (způsobilo zvýšení pevnosti ošetřeného 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 popsáním 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) nanočástic 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 odvozena 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 50× až 100× menší, než je velikost částic hydroxidu vápenatého připraveného tradičním způsobem (hašením páleného vápna). Koncentrace hydroxidu vápenatého je 25 g 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.

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 disperzí nanočástic hydroxidu vápenatého v ethanolu je možné v případech, kdy vápenec má vhodnou distribuci velikosti pórů umožňující penetraci tohoto konsolidačního prostředku (tzn., že vápenec obsahuje póry nebo praskliny s průměrem větším než jeden mikrometr).

Zjištění materiálových vlastností vápence

Pro ověření vhodnosti použití disperze 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 disperzí nanočástic hydroxidu vápenatého v ethanolu vhodné. Naopak malý nebo žádný obsah pórů nebo prasklin vhodné velikosti v povrchové vrstvě vápence je signálem, že disperze 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).

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 kapalným 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 polyetylenovou 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 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 (15):



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.

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 opakován v řadě článků a je výsledkem výzkumu (Drdáček et al. 2012).

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 karbonatů 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.

Poděkování

Kapitola využívá výsledků výzkumu podporovaného v rámci projektu NAKI DF11P010-VV012 „Nové materiály a technologie pro konzervaci povrchů památkových objektů a preventivní památkovou péči“.

Použitá literatura

- d' Armada, P. a Hirst E. *Appraisal of nano-lime for consolidation of plaster and medieval wall painting*. STONECORE workshop, Peterborough, 2011, June 7.- 8.
- Daehne, A. a C. Herm. Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE. *Heritage Science*. 2013, 1(11).
<http://dx.doi.org/10.1186/2050-7445-1-11>
- Drdáčký, M., J. Lesák, S. Rescic, Z. Slížková, P. Tiano a J. Valach. Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures*. 2012, 45(4), 505-520.
<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-011-9778-x>

- Drdácký, M. a Z. Slížková. Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone. In: J. Delgado-Rodrigues, J. M. Mimoso (eds.). *Proceedings of the International symposium stone consolidation in cultural heritage*. Lisbon: LNEC, 2008, 299-308. ISBN 978-972-49-2135-8.
- Drdácký, M. a Z. Slížková. Lime water consolidation effects on poor lime mortars. *APT Bulletin*. 2012, 43(1), 31-36.
- Drdácký, M., Z. Slížková, a G. Ziegenbalg. A nano approach to consolidation of degraded historic lime mortars. *Journal of Nano Research*. 2009, 8, 13-22.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.13>
- Ferreira Pinto, A. P. a J. Delgado Rodrigues. Stone consolidation: the role of treatment procedures. *Journal of Culture Heritage*. 2008, 9(1), 38-53.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
- Hansen, E., E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian Pardo, C. Price, A. de Tagle, J. M. Teutonico a N. Weiss. A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Studies in Conservation*. 2003, 48(Supp.1), 13-25.
<http://dx.doi.org/10.1179/sic.2003.48.Supplement-1.13>
- López-Arce, P., L. S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo a R. Fort. Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Materials Characterization*. 2010, 61(2), 168-184.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.007>
- Moreau C., Z. Slížková a M. Drdácký. *Consolidation of pure lime mortars with nanoparticles of calcium hydroxide*. In: Válek, J., C. Groot a J. J. Hughes. *2nd Historic Mortars Conference and RILEM TC 203-RHM Final workshop: HMC2010*. Bagneux: RILEM Publications, 2010. ISBN 978-2-35158-112-4.
- Rathouský, J. Nanovápno pro konsolidaci porézních materiálů: principy, mechanismy. *Zprava vodaj STOP: časopis společnosti pro technologie ochrany památek*. 2012, 14(3), 38-46. ISSN 1212-4168.
- Rescic, S., F. Fratini a P. Tiano. On-site evaluation of the mechanical properties of Maastricht limestone and their relationship with the physical characteristics. In: Smith, B. J., M. Gomez-Heras, H. Viles a J. Cassar (eds.). *Limestone in the built environment: present-day challenges for the preservation of the past*. London: Geological Society, Special publication 331, 2010, 203-208. <http://dx.doi.org/10.1144/SP331.18>
- RILEM Commission 25-PEM, Tentative Recommendations. *Materials and Structures*. 1980, 13(6), 461-465.
- Slížková Z. *Effects of CaLoSiL impregnation on consolidation of selected porous building materials*. STONECORE workshop, Peterborough, 2011, June 7.- 8.
- Slížková, Z., M. Drdácký, C. Moreau, D. Frankeová a L. Nosál. Consolidation of porous limestone with suspensions of calcium hydroxide nano-particles in alcohols. In: Ziegenbalg, G. (ed.). *Book of Abstracts from the International Conference Recent Progress in the Consolidation of Calcareous materials*. Freiberg: Gerald Ziegenbalg, 2010.
- Slížková Z. a D. Frankeová. Consolidation of porous limestone with nanolime laboratory study. In: *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*. New York: Columbia University, 2012.
<http://iscs.icomos.org/pdf-files/NewYorkConf/slizfran.pdf>

- Slížková, Z. a D. Frankeová. *Zpevnění bělavého degradovaného porézniho vápence suspenzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu*. Památkový postup. Ministerstvo kultury ČR, Osvědčení č. 4, 2015.
- Slížková, Z. a D. Frankeová. *Zpevnění historické vápenné omítky disperzí nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu*. Památkový postup. Ministerstvo kultury ČR, Osvědčení č. 5, 2015.
- Tabasso, L. M. a S. Simon. Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. *Studies in Conservation*. 2006, 51(Supp.1), 67-82. <http://dx.doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.67>
- Ziegenbalg, G. Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Lukaszewicz, J. a P. Niemcewicz (eds.). *Proceedings of the 11th International Congress on deterioration and conservation of stone*. Torun: Nicolaus Copernicus University Press, 2008, 1109-1115.