

**Stavební materiály – vlastnosti, degradace, poškození a způsoby oprav a obnovy**

**Průzkumy: Laboratorní analytické metody a další zkušební metody pro stanovení vlastností (stavebních) materiálů**

*Pavla Náhunková, Zuzana Slížková*



Ústav teoretické a aplikované mechaniky  
Akademie věd České republiky  
Institute of Theoretical and Applied Mechanics  
Czech Academy of Sciences



Funded by  
the European Union

# Jaké materiály zkoumáme?

## Stavební materiály

- › kámen
- › Cihly, keramika
- › malty, omítky, štuky
- › beton, dřevo, kovy

## Artefakty, objekty, předměty

- › např. pojítka, pigmenty, archeolog. nálezy

## Materiály pro konzervaci, restaurování, ochranu památek

- › roztoky, disperze a suspenze pro čištění a zpevnění (impregnaci) a povrchové úpravy
- › kompozity pro doplnění chybějícího materiálu (umělý kámen, malty)



## Účel, cíl materiálových průzkumů a výzkumů

- Identifikace materiálů - POPIS (původní materiál, opravy, doplňky, datace) **chemické, mineralogické složení, mikrostruktura, fyzikální, mechanické vlastnosti**
- **Stavební technologie** – způsob výroby, přípravy, suroviny, provenience, vliv tepelné úpravy a jednotlivých technologických kroků na výsledné vlastnosti materiálů
- **Degradace, diagnostika, hodnocení stavu a funkce** - **hodnocení defektů, poruch, poškození materiálu, (změny barvy, složení, mikrostruktury, pevnosti), příčiny, rozsah, mechanismy poškození**

## Návrh konzervačního/ restaurátorského zásahu

- **Efekty konzervačních materiálů** - tradičních i moderních (nanočástice...)
- **Posouzení kompatibility** - funkce konzervačních materiálů z hlediska konstrukce
- **Návrh údržby**

# Metody pro charakterizaci materiálů

- **Vizuální průzkum a empirické znalosti**
- **Vědecké metody průzkumu: TA, SEM-EDS, XRF, XRPD, MIP, BET, FTIR, Ramanova mikroskopie, nanoindentace, IEC, ICP ...../SANS, NMR, MALDI-TOF.../**

# Metody průzkumu

- **Neinvazivní** (in situ, nedestruktivní) – bez odběru vzorků  
např. zobrazovací metody – preferované u památkových objektů
- **Invazivní** (destruktivní) – odběr vzorků nebo jiný zásah do objektu

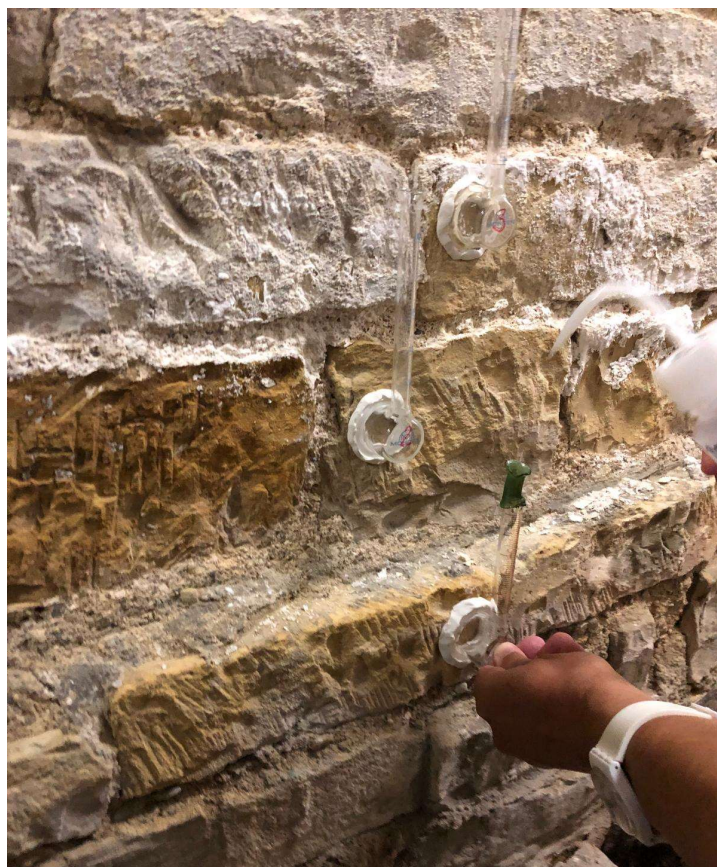
## Laboratorní versus terénní průzkum

Základní pozorování vizuálním průzkumem (příp. pomocí přenosného mikroskopu)

- › první informace, formulace otázek - rozsah a metody dalšího průzkumu podle konkrétního účelu a cílů

# Možnosti neinvazivního průzkumu (nedestruktivní)

- › vizuální prohlídka a fotodokumentace (mapování poškození)
- › ultrazvuk, aj.
- › studium povrchové vrstvy (peeling test)
- › interakce s vodou (Karstenova trubice, drop test, aj.)



# Stanovení obsahu vlhkosti (fyzikálně vázané vody)

- › mikrovlnná sonda
- › Infračervená termografie
- › gravimetrie (invazivní, nutný odběr vzorků)



Nové proboštství, nám. sv. Jiří č.p. 34, Pražský Hrad  
Investor: Metropolitní kapitula sv. Víta v Praze

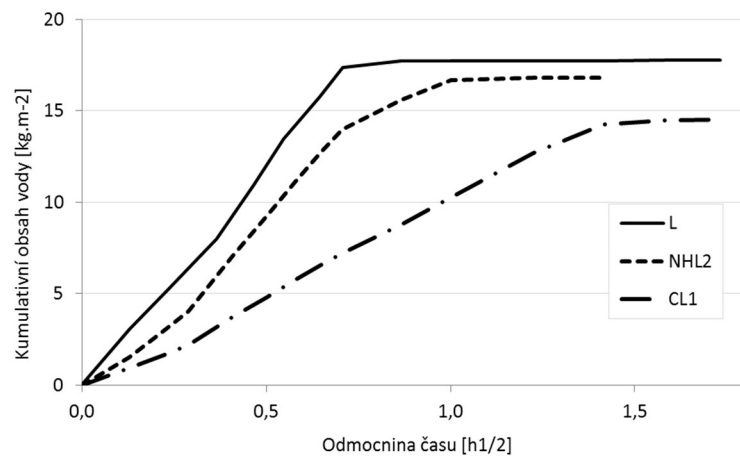


Mapa rozložení vlhkosti do  
hloubky 3 cm od povrchu  
fasády (MOIST 210 B -  
mikrovlnná sonda HF)



# Měření nasákavosti materiálu vodou pomocí Karstenovy trubice

- › závislost množství vody absorbované materiálem na odmocnině z času (rychlost vsakování vody do materiálu)



In situ



## Drop test – kapkový test



drop test na ošetřeném povrchu  
hořického pískovce (nahore) a  
mšenského pískovce (dole)



## Absorpce vody metodou kontaktní houby

- › ČSN EN 17655 Ochrana kulturního dědictví  
– Stanovení absorpce vody metodou  
kontaktní houby (2023)

## Peeling test



In situ

# Laboratorní metody – ex situ, invazivní

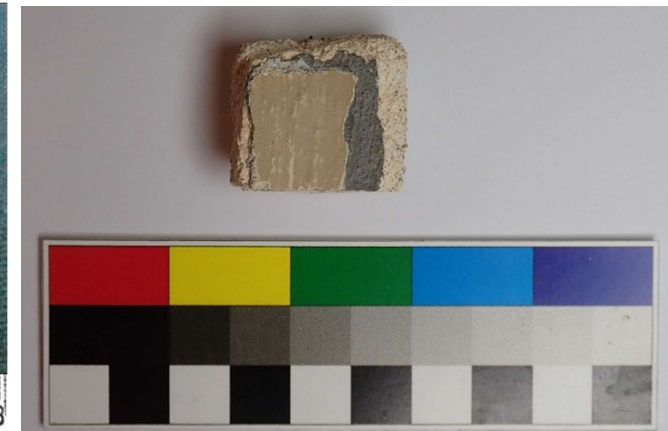
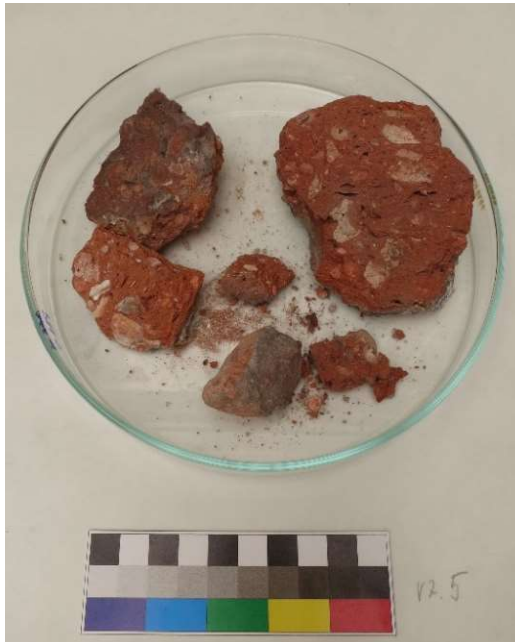


# Odběr vzorků

- obecná pravidla popisuje *EN 16085 (2012) Conservation of Cultural property – Methodology for sampling* (každá analýza má jiné požadavky)
- **kvalita dat vstupních ovlivňuje kvalitu výstupních dat (analýz, protokolu)**
- odběr po dohodě mezi osobami odpovědnými za památku a osobami provádějícími zkoušku – místo odběru vzorků se odvíjí toho, jaké informace od analýzy čekáme
- velmi důležitá je **fotografická dokumentace** (ideálně) místa před odběrem (celou situaci i detail, popř. označení v plánové dokumentaci)
- praktické zapisovat podmínky odběru (cca teplota, vlhkost – déšť aj.)



# Zpracování vzorku, fotodokumentace



# Mechanické zkoušky

## Ultrazvuková transmise



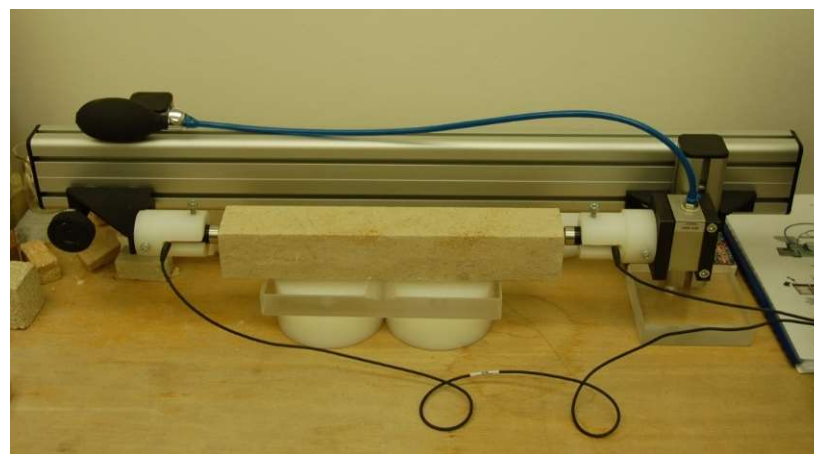
Uspořádání tříbodové ohybové zkoušky destičky pískovce z Petřína s měřením průhybu snímačem LVDT.



Pevnost v tahu za ohybu -  
tzv. protézované zkušební těleso



Uspořádání tlakové zkoušky historické malty po úpravě odebraného vzorku.

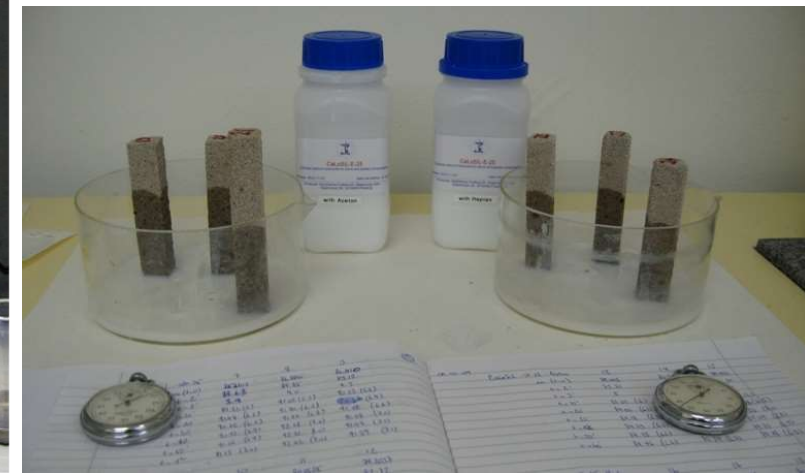


Průzkum pomocí ultrazvuku

aparatura Krompholz Geotron Elektronik s bodovými sondami UPG-T (vysílač) a UPE-T (přijímač), pracujícími s frekvencí 20 kHz.

# Měření otevřené pórovitosti, vzlínivosti, nasákavosti za normálního nebo sníženého tlaku

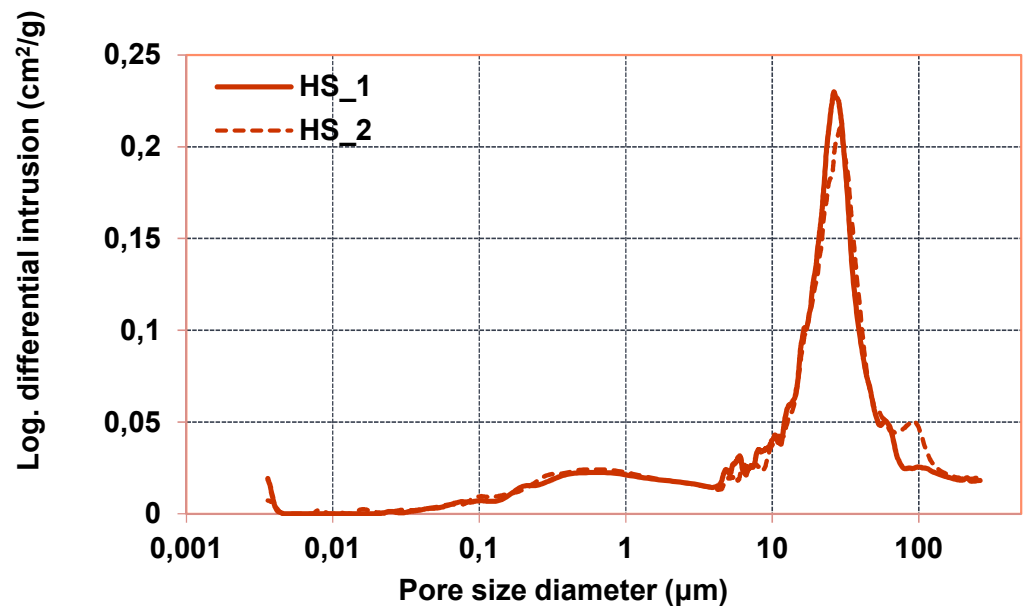
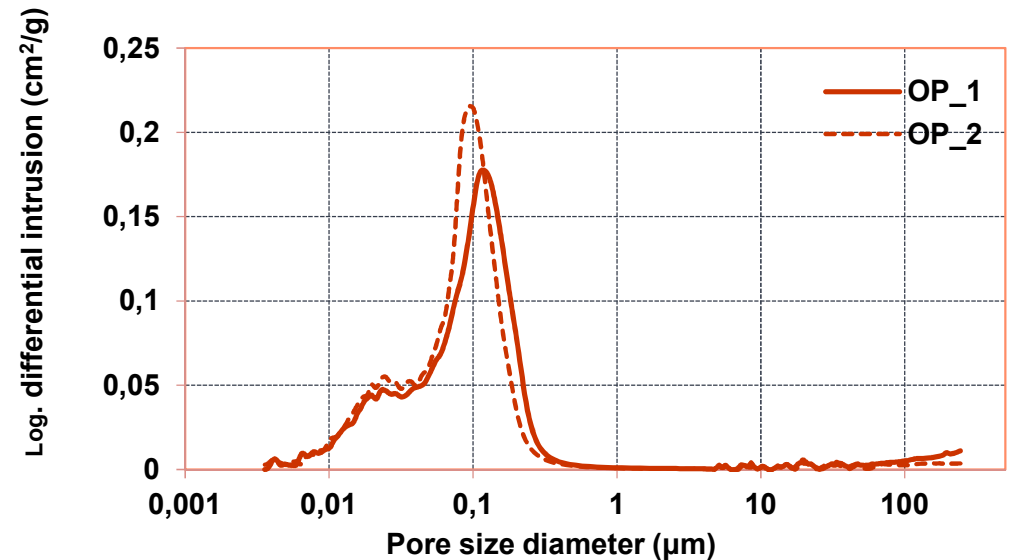
Vzorky jsou uloženy v exsikátoru připojeném k vakuové vývěvě. Po odčerpání vzduchu na 0,2 kPa se exsikátor zaplaví vodou. Otevřená pórovitost se stanoví hydrostatickým vážením vodou nasycených vzorků pod vodou a na vzduchu.  
(ČSN EN 1936)



# Rtuťová porozimetrie

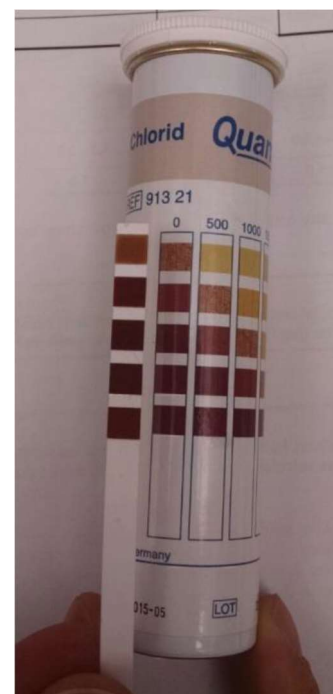
- › rozsah pórů 3 nm až 300  $\mu\text{m}$
- › analýza cca 1  $\text{cm}^3$

Křivky distribuce velikosti pórů v různých horninách: nahoře opuka (měření 2 vzorků materiálu) obsahuje převážně póry o průměru 0,1 mikrometru, dole – hořícký pískovec (měření 2 vzorků) obsahuje póry o průměru 32 mikrometry.



# Stanovení vodorozpuštěných solí

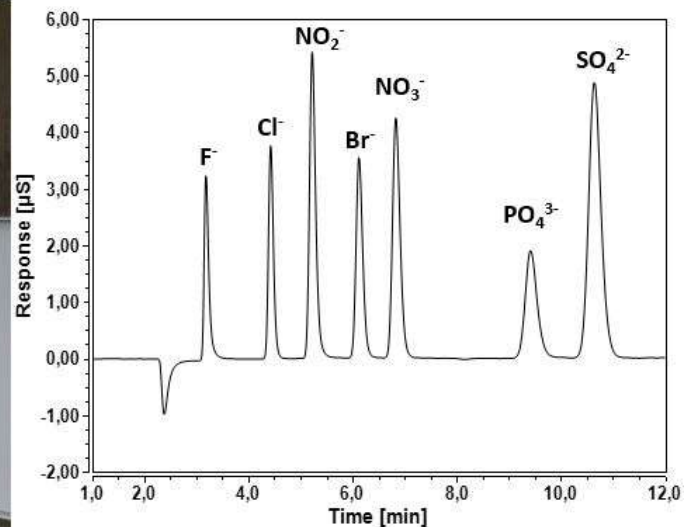
- › práškový vzorek (v jednotkách g)
- › počet odběrů dle cíle analýzy nejčastěji 3 výšky, očištění povrchu, 2-3 hloubky)
- › příprava výluhu
  1. indikátorové papírky
  2. iontově selektivní elektrody (ISE) – stanovení koncentrací  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^{2-}$
  3. Spektrofotometrie
- › Vyhodnocení dle ČSN P 73 0610, Ö-Norm B 3355-1, WTA 4-5-99





# Iontová chromatografie (IC)

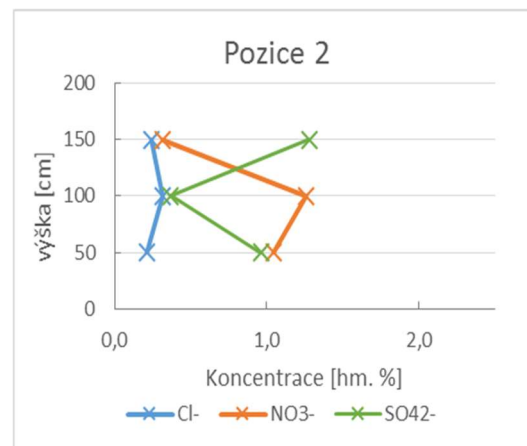
- › stanovení zasolení – aniontů a kationtů solí ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  aj.)



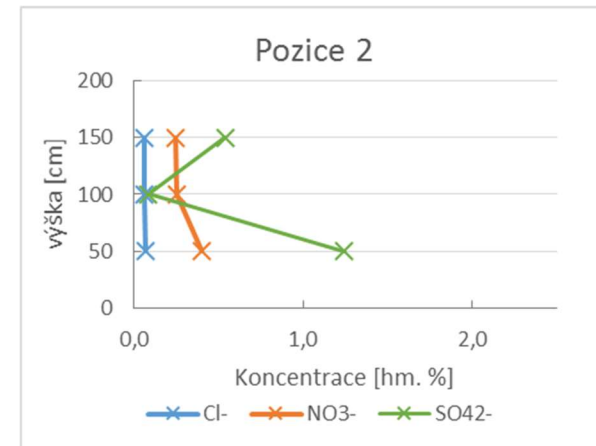
Místo odběru



Hloubka odběru 0-2 cm



Hloubka odběru 2-6 cm



# Optická mikroskopie



# Optická mikroskopie



# Příprava nábrusu



# Vzorky



# Optická mikroskopie

vyšetření nábrusů, výbrusů materiálu pod mikroskopem

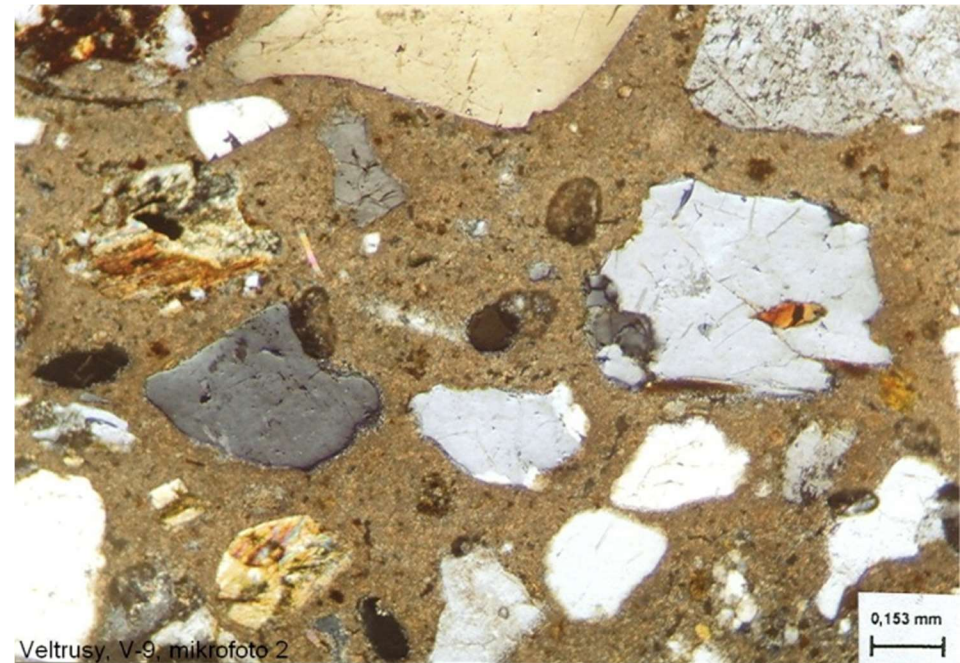
Vyšetření za účelem:

- popisu minerálů, horniny
- popisu barvy (vrstev a částic, stratigrafie vrstev)
- tloušťky, struktury vrstev (poměr plniva a pojiva, tvar zrn písku, adheze pojiva k zrnům písku)
- vyšetření přítomnosti defektů – mikrotrhlin

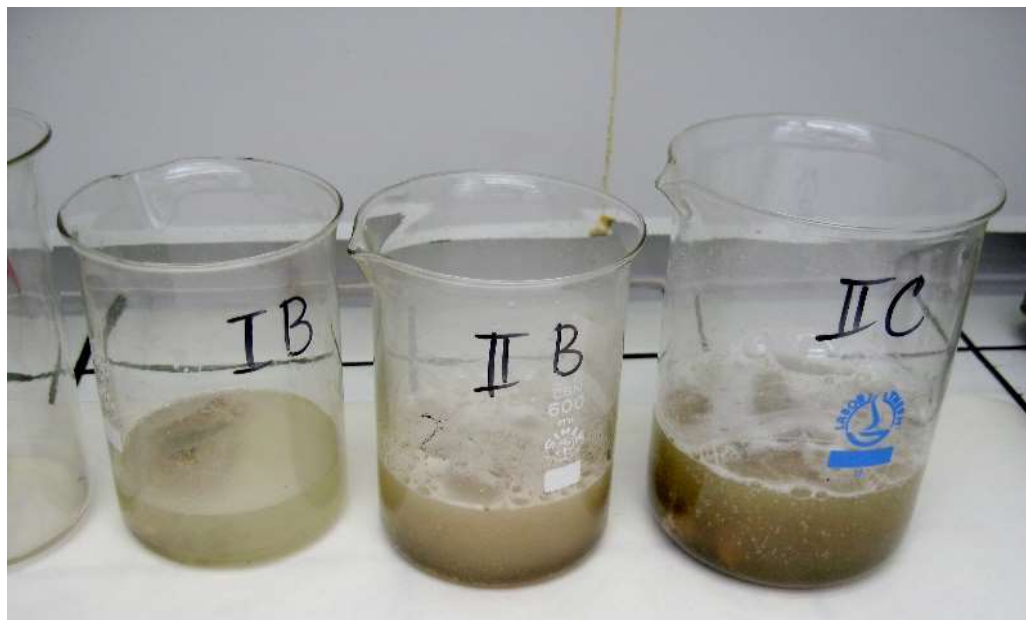
## ATLAS OF THIN SECTIONS

Microscopic techniques to study mineral materials in cultural heritage - Vienna, 2014

J. Weber – T. Köberle – F. Pintér



# Silikátová analýza (na mokré cestě)

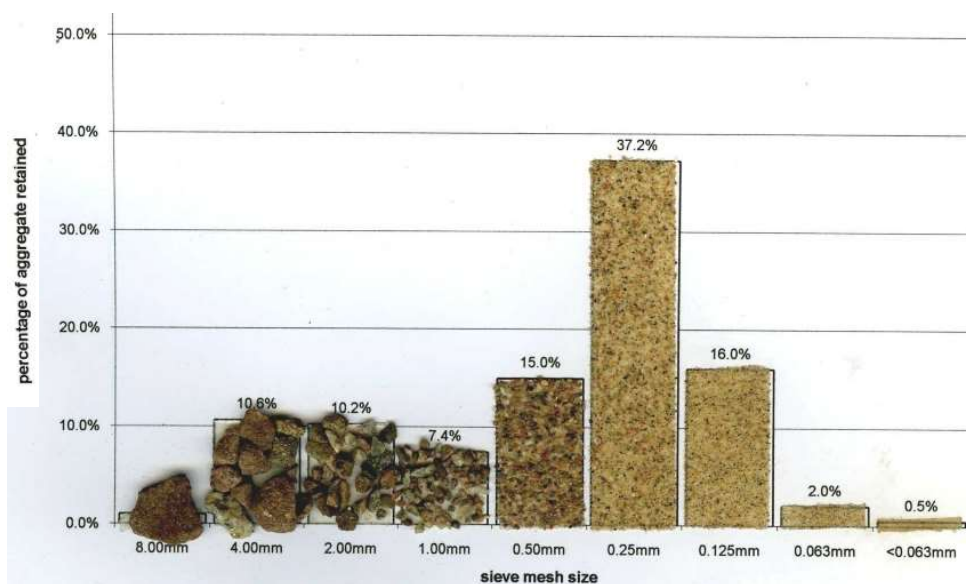


Vzorek 1a	[g]	[%]	Složení pojiva [%]
Navážka	5,01	100,0	-
Nerozp. podíl	2,23	44,5	-
SiO <sub>2</sub> rozp. v HCl	0,22	4,9	16,3
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	2,0	6,6
CaO	1,14	22,8	74,7
MgO	0,05	1,0	3,2
Ztráta žháním	1,25	25,0	-
Σ	5,02	100,2	100,8

- › rozpouštění vzorků malt ve zředěné kyselině chlorovodíkové (vlevo) a příklad vyhodnocení silikátové analýzy (vpravo).



# Stanovení velikosti částic kameniva (sítová analýza, granulometrie)



<https://www.scotlime.org/analysis/sands-aggregates/#&gid=1&pid=3>



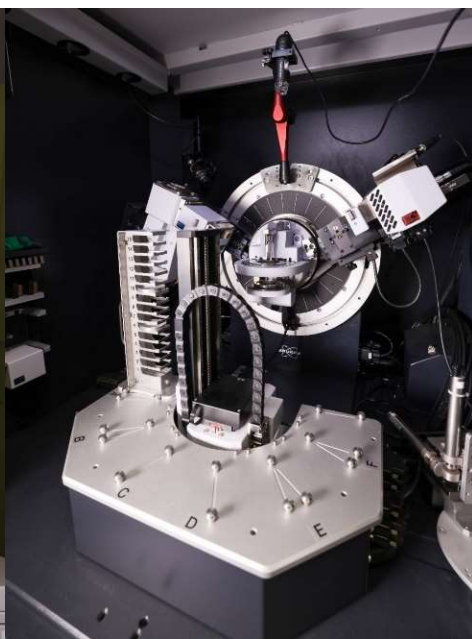
- › Graf zrnitosti plniva vzorku středověké omítky (dole) a ilustrační foto jednotlivých zrnitostních frakcí (nahore).



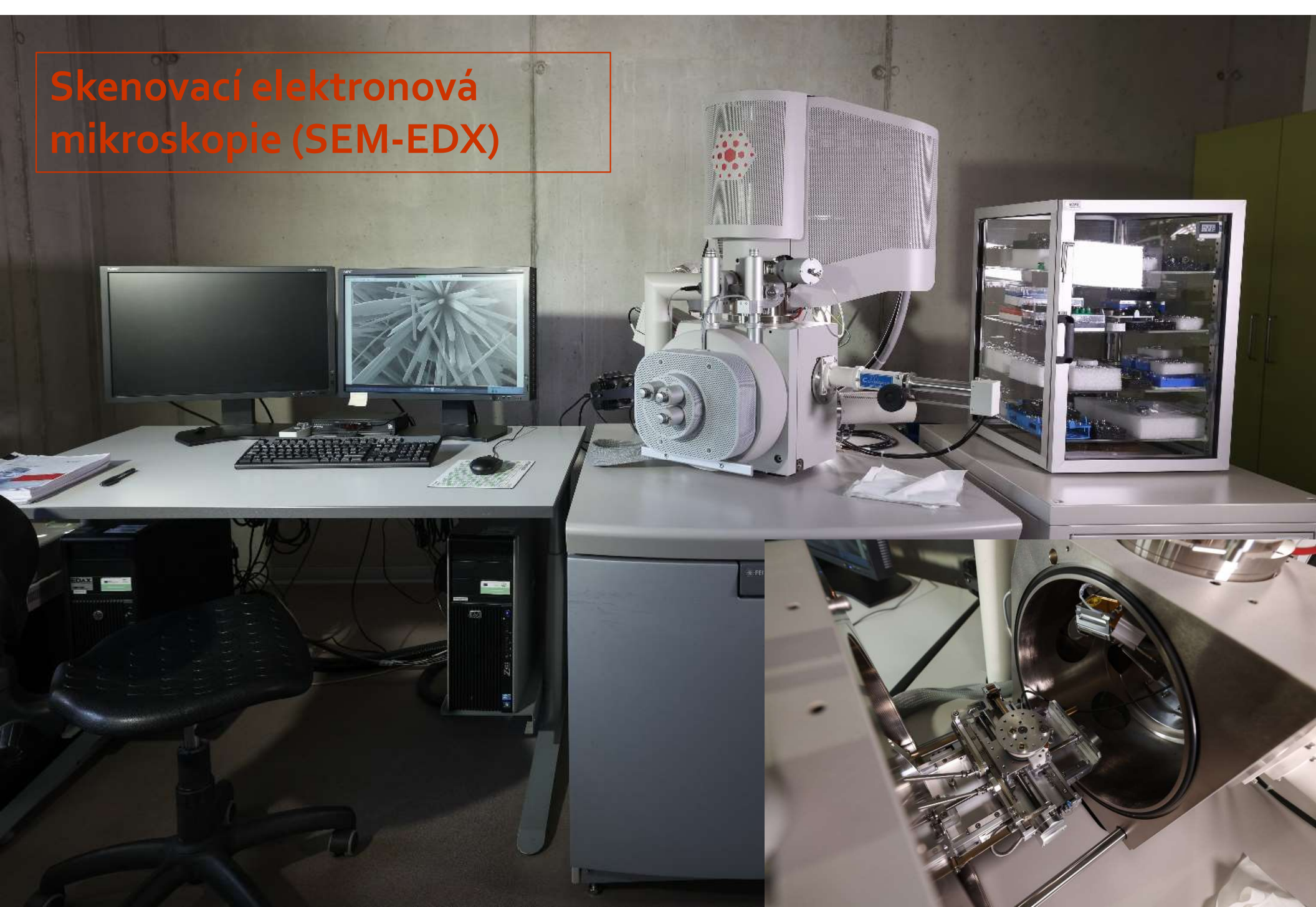


# Pokročilé instrumentální metody

- › Speciální přístrojové vybavení, příprava vzorků (není pravidlem), zkušenosti s interpretací výsledků
- › Metoda/analýza zvolena na základě zjišťované informace (každá metoda má svá omezení)

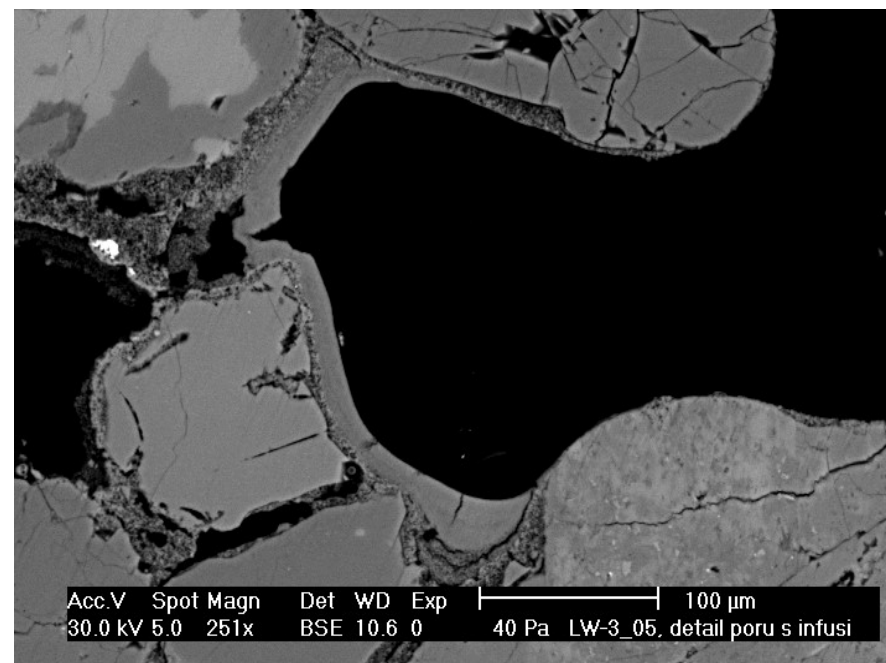
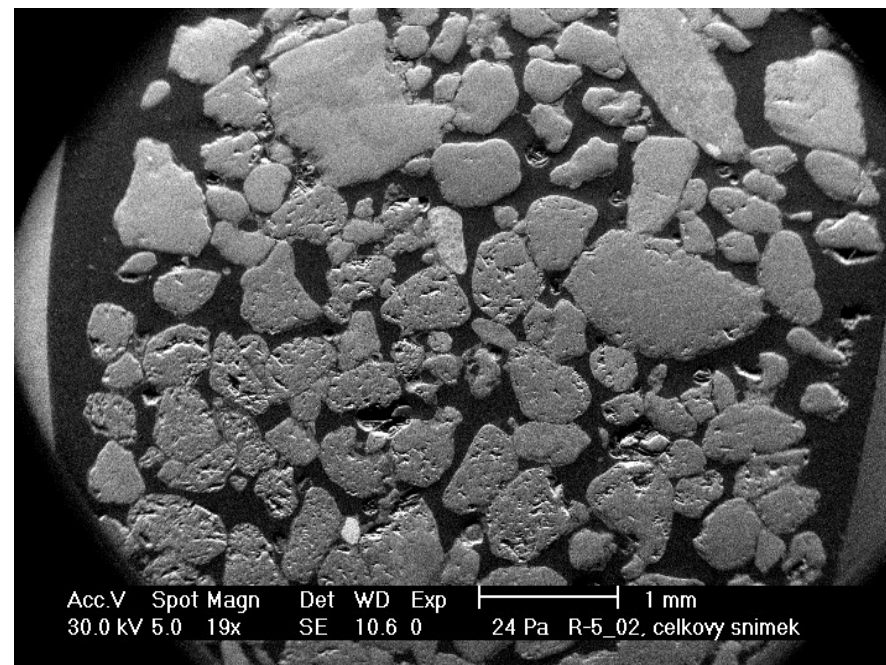


# Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-EDX)

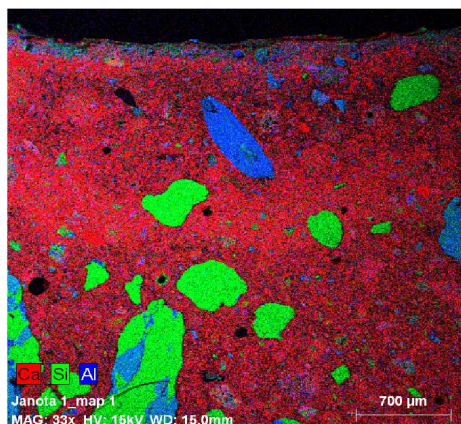
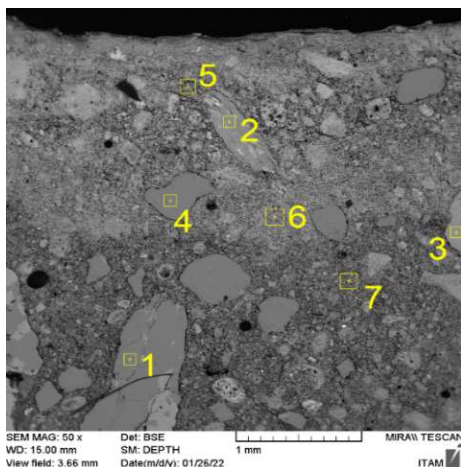


# Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-EDX)

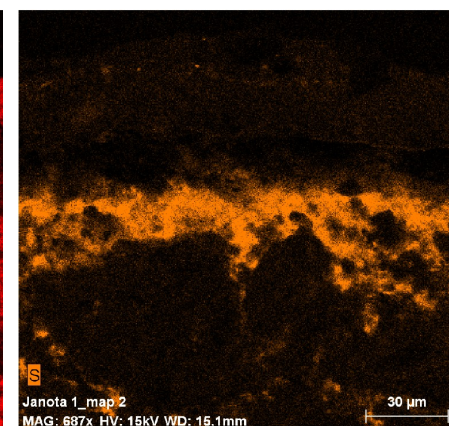
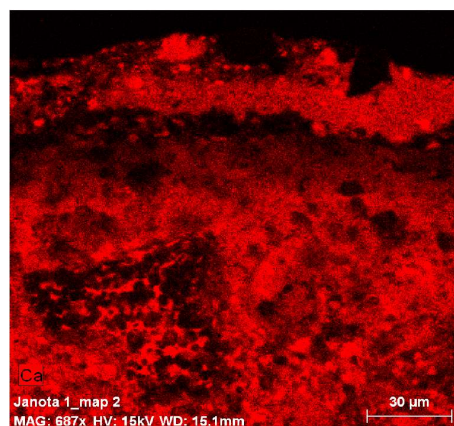
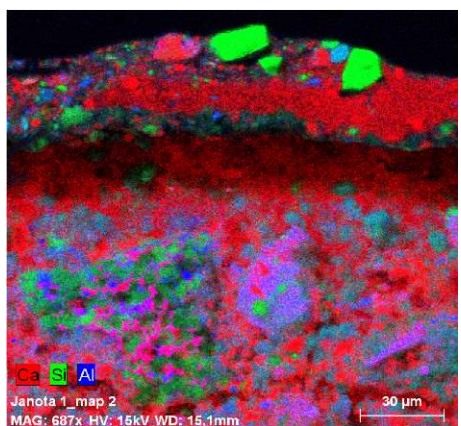
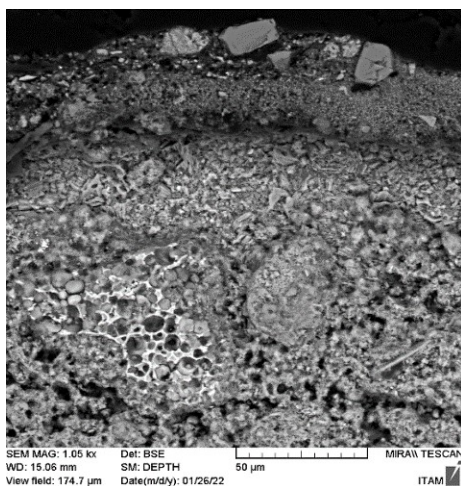
- › Podrobnější analýza nábrusů z optické mikroskopie (vzorek pokryt vodivou vrstvou)
- › Kombinace zobrazovací (SEM) a analytické (EDX) metody
- › Prvková analýza v ploše (má svá omezení)
- › Studium mikrostruktury materiálu při velkém zvětšení (20-50 000 x)
- › Detailní vyšetření mikrostruktury různých materiálů – kamene, malt, kovů, malby, skla, keramiky, solí, korozních produktů, org. materiálů, atd.



# Identifikace složek malty pomocí elektronové mikroskopie (SEM-EDX)

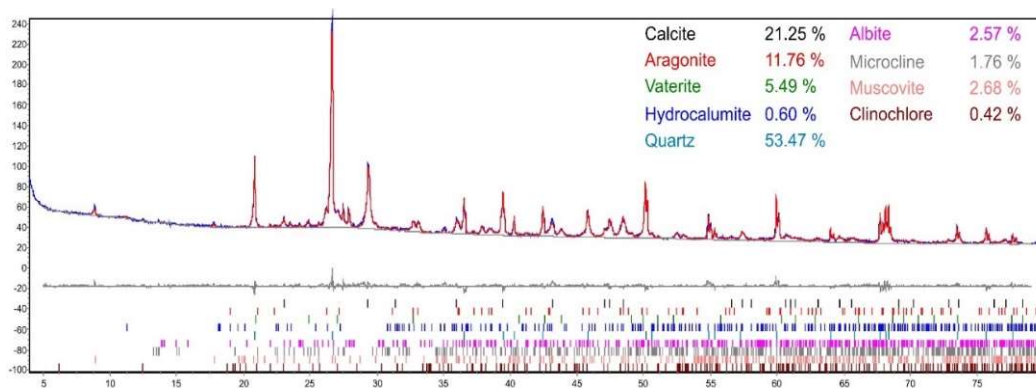


	1 Na živec	2 muskovit	3 K živec	4 křemen	7 pojivo
CaO	0,1	0,6			58,4
SiO <sub>2</sub>	67,2	50,3	64,2	100,0	26,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	31,7	19,2		6,8
MgO		2,5			3,2
Na <sub>2</sub> O	12,5	0,4	0,7		0,9
K <sub>2</sub> O	0,2	10,2	15,9		1,3
SO <sub>3</sub>					0,6
FeO		3,8			2,0
TiO <sub>2</sub>		0,5			
total	100,	100,0	100,0	100,0	100,



- římsa z románského cementu, patrná vrstva sádrovcová krusta, další nátěry

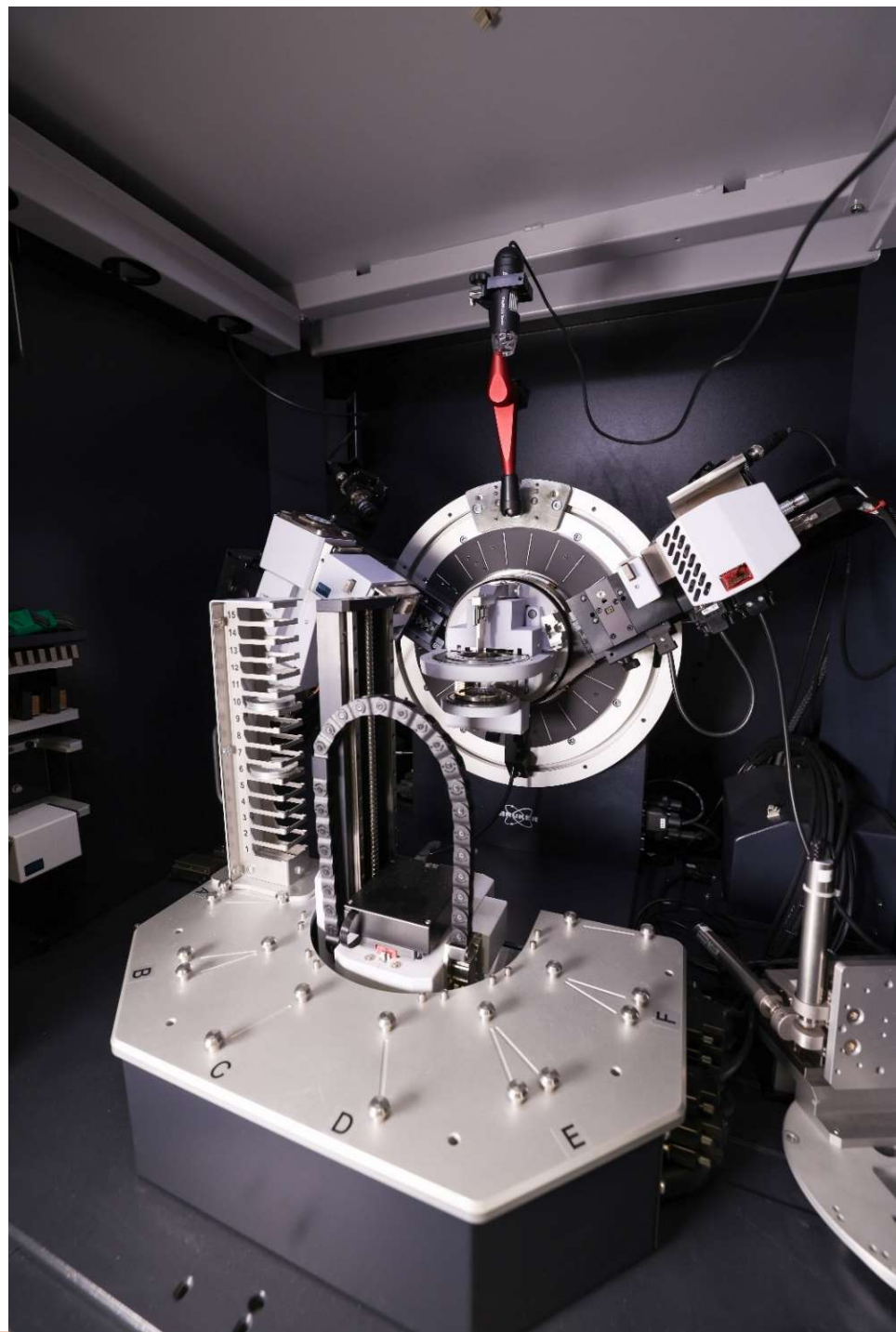
## Rentgenová difrakce (XRD)



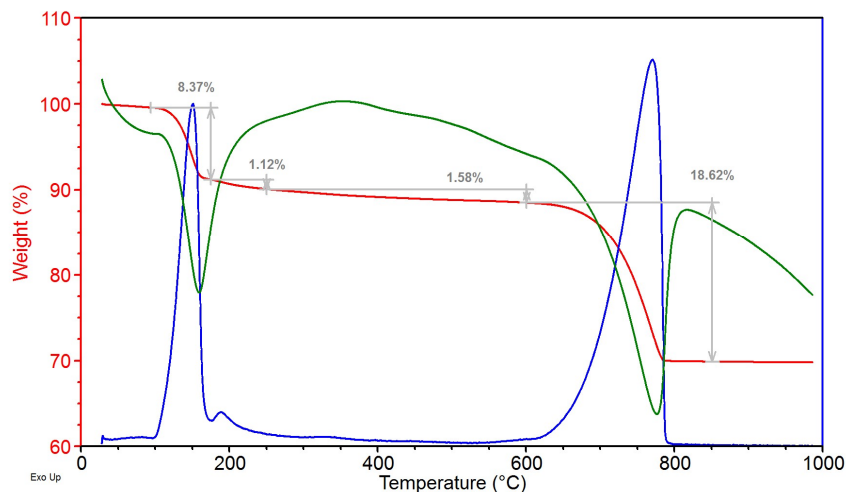
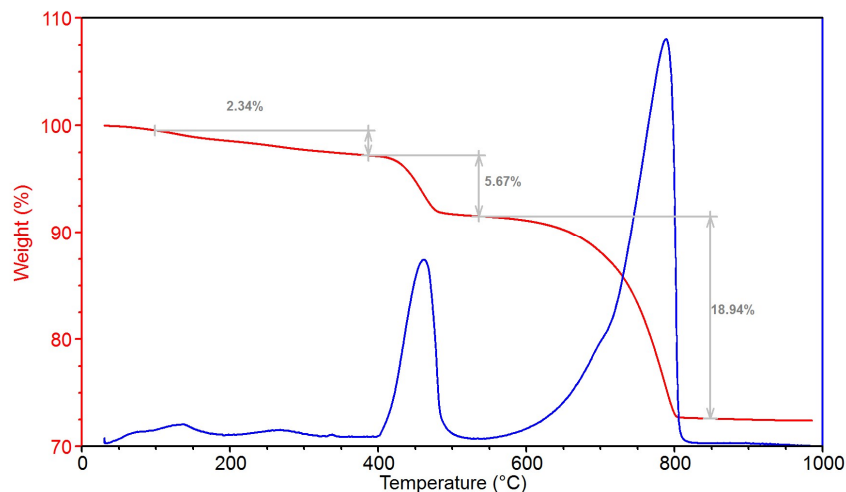
- › **krystalické fáze** vápenné malty se zastoupením jednotlivých identifikovaných fází.

## Rentgenová fluorescence (XRF)

- › prvkové složení



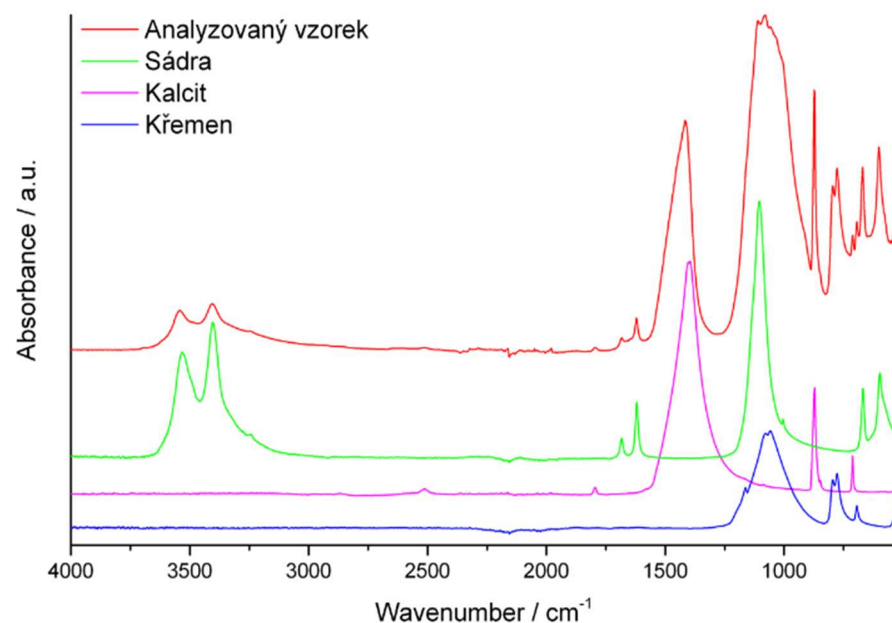
# Termická analýza (TA,...)



- › záznamy z termické analýzy vzorku nekarbonatovaného vápna (vlevo – při teplotách 400-500 °C dochází k uvolnění vody z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a při teplotách 600-800 °C k uvolnění  $\text{CO}_2$  z  $\text{CaCO}_3$ ) a vzorku vápeno-sádrového štku (vpravo - při teplotách 100-200 °C dochází k uvolnění vody z  $\text{CaSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a při teplotách 600-800 °C k uvolnění  $\text{CO}_2$  z  $\text{CaCO}_3$ ).
- › uvedené složky lze kvantifikovat.



# Infračervená spektrometrie (IČ, FTIR)



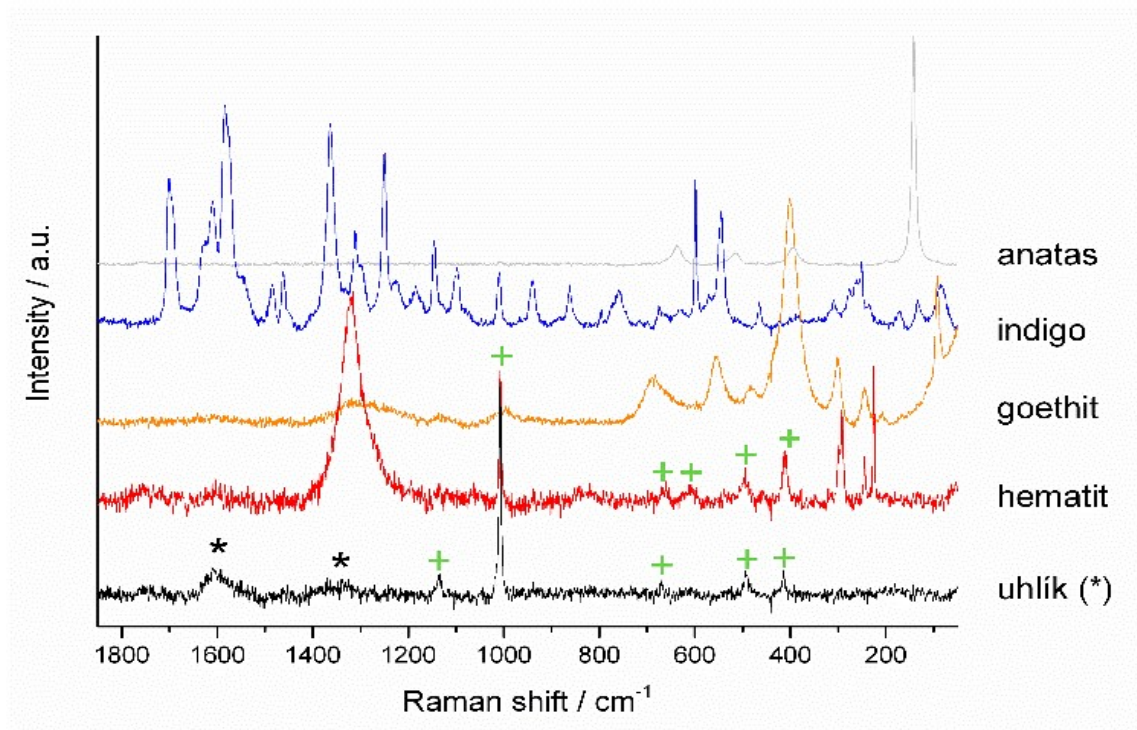
- › Molekulová analýza (analýza materiálů organického původu)
- › Práškové i pevné vzorky (bez úpravy)

Přístroj pro IR spektroskopii Nicolet iN10 mikroskop s vedlejším modulem iZ10 (vlevo), příklad použití infračervené spektroskopie (vpravo).

Naměřené spektrum vzorku (červená) v porovnání se spektry standardů ze spektrální knihovny.



# Ramanova spektrometrie (RS)

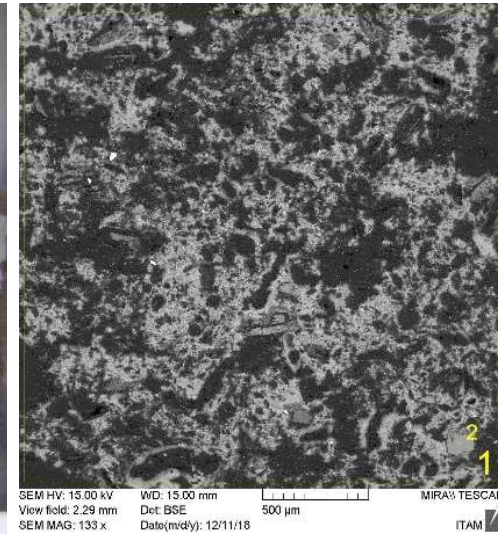
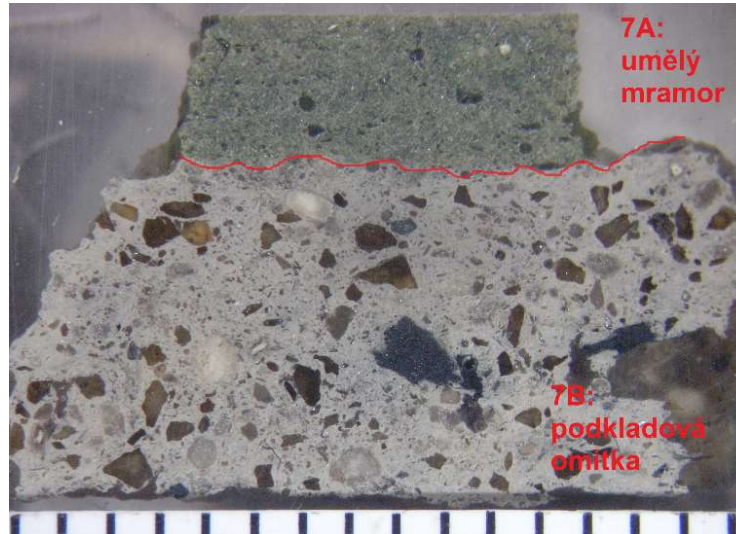


Přístroj pro **Ramanovu spektroskopii** Nicolet DXR mikroskop (vlevo), příklad použití Ramanovy spektroskopie pro analýzu pigmentů ve vzorku umělého mramoru. Pásky sádry jsou označeny + (vpravo).





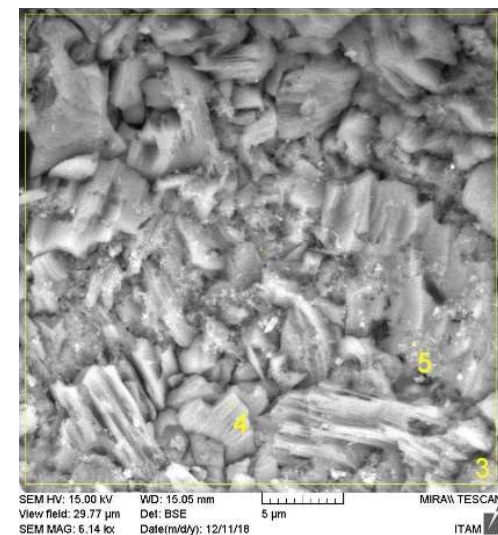
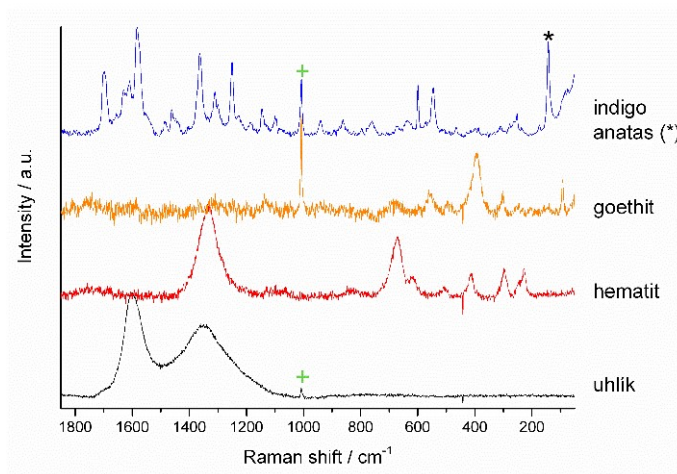
# Příklady analýz chemického a mineralogického složení materiálů



**Katedrála sv. Mikuláše, České Budějovice, boční oltář smrti Panny Marie**  
cca 3 mm vrstva teplé zeleného umělého mramoru na vrstvě omítky

Pigmenty (Ramanova spektroskopie):

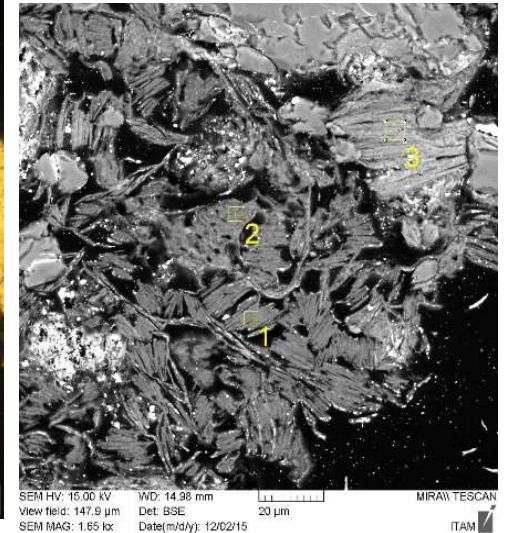
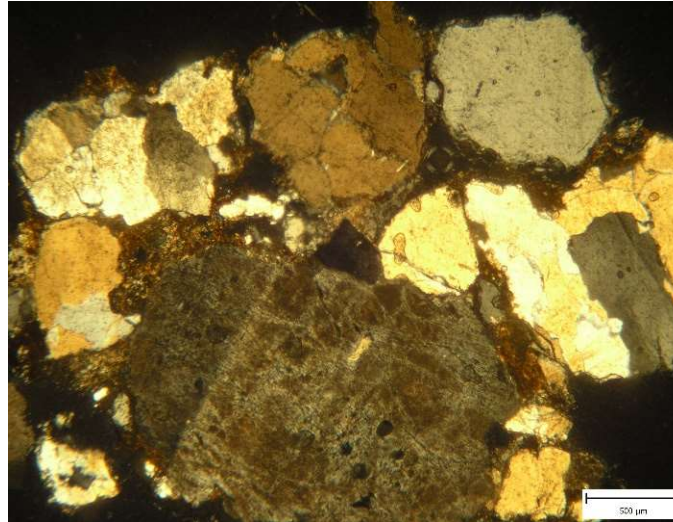
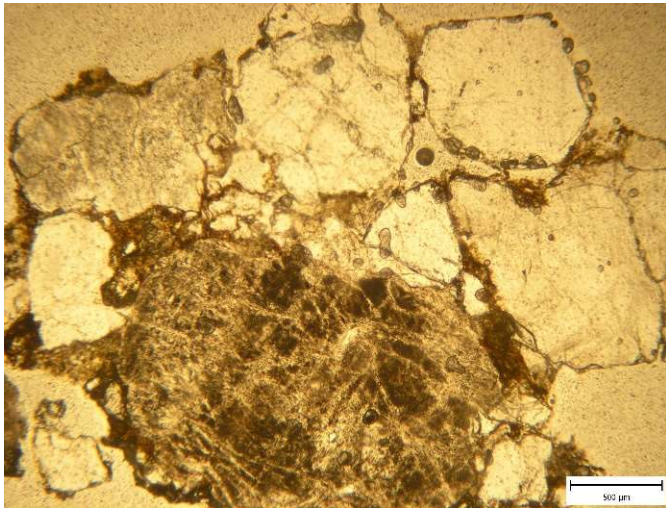
- modrý pigment – **indigo** ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ )
- žlutý pigment – **goethit** ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )
- červený pigment – **hematit** ( $Fe_2O_3$ )
- černý pigment – **uhlík**



**SEM-EDX: síran vápenatý**

# Příklady analýz chemického a mineralogického složení materiálů

Optická a elektronová mikroskopie – PETROGRAFICKÝ POPIS kamene



*Arkózový pískovec – ostění malého okénka, hrad Karlštejn*

OM: Pozorování s rovnoběžnými nikoly (PPL) vlevo, se zkříženými nikoly (XPL) uprostřed, SEM-EDS – vpravo - analýza chemického složení základní hmoty

*jméno horniny:* hrubozrnný arkózový pískovec

*podpůrná stavba:* podpůrnou stavbu tvoří zrna

*hlavní horninové složky:* křemen (subangulární), ortoklas (K-živec), úlomky hornin (slída)

*primární matrix:* jílovitá, místy s drobnými úlomky křemene

*stupeň opracování klastů:* poloostrohranné klasty

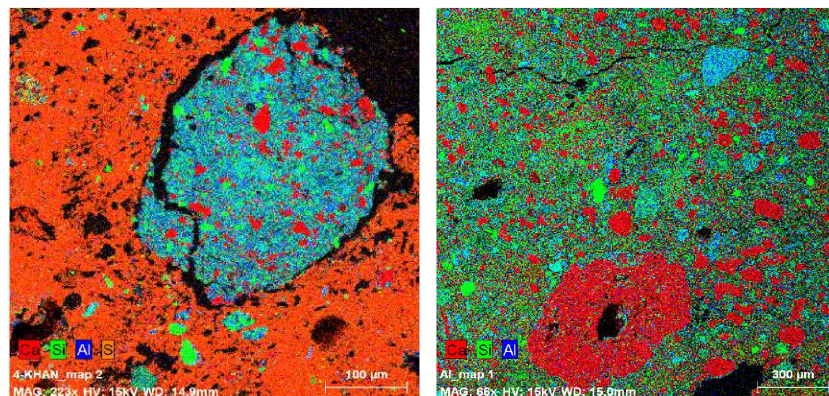
*stupeň vytrídění klastů (dle velikosti):* špatně vytríděné



# Příklady analýz chemického a mineralogického složení materiálů



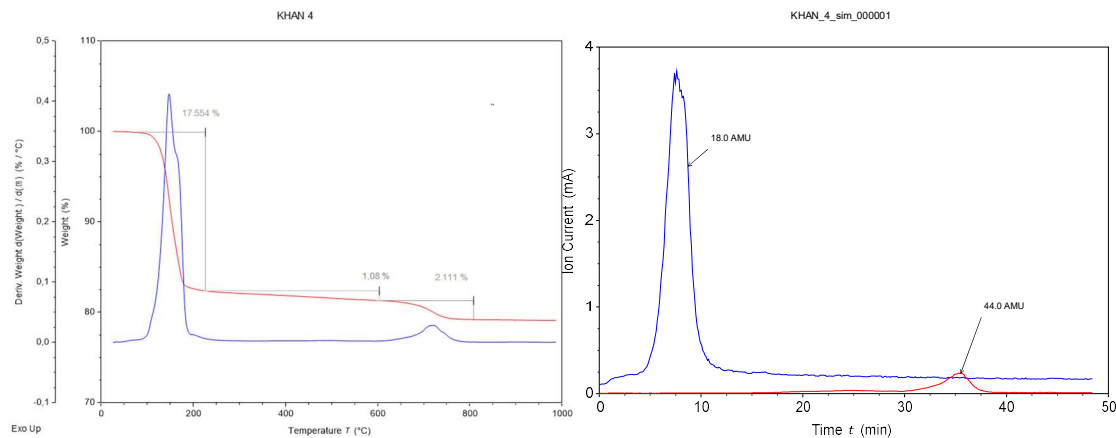
Rozbor malt pro archeologický výzkum v Iráku (Koya)



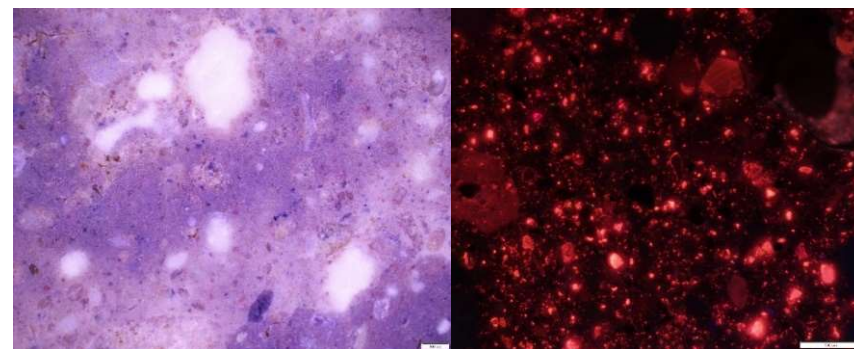
Vzorek	hm.úbytek (%)		obsah (% hm.)	
	50-220°C	600-850°C	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>
KHAN 4	17,6	2,1	84,1	4,8
AŠI ILLIAS	2,8	22,5	3,1	51,1

SEM-EDS

Khan - vlevo - hliněná hrudka, pojivo sádrovec  
Aši Illias - vpravo - červeně vápenec, modrozeleně hlína



Křivky TGA analýzy vzorku Khan 4 (vlevo – červeně hmotnost, modře derivace hmotnosti) a MS analýzy uvolněných plynů (vpravo – modře voda, červeně CO<sub>2</sub>).



OM-CL – výrazně luminiskující úlomky nevypáleného vápence a slabší luminiscenční odezva vypálených a částečně vypálených částic.

## Závěrem...

- › cíle průzkumu musí být stanoveny před analýzou/odběrem vzorků
- › fotodokumentace a popis stavu objektu pomáhá interpretaci výsledků
- › z destruktivních analýz získáváme přesnější výsledky
- › problém reprezentativnosti vzorku (odběru) – analýzy z mm<sup>2</sup> až cm<sup>2</sup>
- › vyhodnocení výsledků analýzy vyžaduje zkušeného pracovníka, který umí interpretovat získaná data
- › komplexní analýza je spojená se správnou interpretací výsledků a mezioborovou spoluprací

# Metody a zkoušky pro charakterizaci materiálových vlastností

## Materiálové složení

Cíl	Instrumentace/Metoda	Možnost in situ
Mineralogické složení (krystalické fáze materiálu)	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	ne
Chemické složení pojiva, poměr pojivo:plnivo	Silikátová analýza	ne
Prvková analýza	Skenovací elektronová mikroskopie s EDS detektorem (SEM-EDS) X-ray fluorescenční spektroskopie (XRF)	ne/ano
Fyzikální nebo chemické vlastnosti pevných látek, zastoupení složek materiálu	Termická analýza (TA, DTA, DTG, SDT)	ne
Stanovení obsahu vodorozpustných solí	Iontově výměnná chromatografie (IEC)	ne
Molekulová analýza (identifikace organických a anorganických sloučenin)	Infračervená spektrometrie (FT-IR)	ne
Molekulová analýza (identifikace organických a anorganických sloučenin)	Ramanova spektroskopie (RS)	ano
Stanovení obsahu vlhkosti	Gravimetrie, mikrovlnné sondy	ano
Průzkum v UV světle (zviditelnění složek, které nemusí být viditelné v denním světle)		ne

# Metody a zkoušky pro charakterizaci materiálových vlastností

## Interakce porézního materiálu s vodou (vodnými roztoky)

Cíl	Metoda	Možnost in situ
Stanovení množství vody, které je vzorek schopen absorbovat kapilárním systémem	Stanovení kapilární nasákavosti	ano
Rychlosti vysychání vzorků	Stanovení rychlosti vysychání	ne
Prostupnost vodní páry zkoumaným materiálem	Stanovení paropropustnosti	ne
Smáčivost povrchu pomocí měření kontaktního úhlu mezi kapkou vody a povrchem	Měření kontaktního úhlu	ne
Hydrofobicita povrchu, smáčivost	Kapkový test	ano

# Metody a zkoušky pro charakterizaci materiálových vlastností

## Stanovení mechanických charakteristik

Cíl	Metoda	Možnost in situ
Pevnost materiálu	Zkouška pevnosti (ohybové a tlakové zkoušce, lze současně stanovit modul pružnosti)	ano
Lokalizace poškození, dlouhodobé monitorování stavu	Ultrazvuková transmise (srovnávací metoda, lze současně stanovit modul pružnosti)	ano
Měření hloubkového pevnostního profilu materiálu, ověření účinnosti konsolidace	Odporové vrtání	ano
Zjištění povrchové soudržnosti	Peeling test (srovnávací metoda)	ano
Přídržnost doplňku k podkladu		ano

# Metody a zkoušky pro charakterizaci materiálových vlastností

## Odezva materiálu vůči změnám vnějších podmínek

Cíl	Metoda	Možnost in situ
Určení změny délkových rozměrů při zahřátí/ochlazení tělesa	Teplotní dilatometrie	ne
Určení změny délkových rozměrů při nasycení tělesa vodou	Vlhkostní dilatometrie	ne
Určení změny vlastností materiálu před a po absolvování zmrazovacích cyklů	Zkouška mrazuvzdornosti	ne
Určení změny vlastností materiálu před a po vystavení cyklickému působení solí	Zkouška odolnosti vůči působení solí	ne
Určení hodnoty koeficientu tepelné vodivosti materiálu v suchém stavu	Stanovení tepelné vodivosti	ne



# Metody a zkoušky pro charakterizaci materiálových vlastností

## Studium mikrostrukturních charakteristik

Cíl	Metoda	Možnost in situ
<b>Mikroskopický popis</b> (určení tvaru a velikosti zrn a pórů, popis počtu vrstev, od několika mikrometrů ( $\mu\text{m}$ ) až po několik milimetrů (mm))	Optická mikroskopie (OM)	ano
<b>Mikroskopický popis</b> (studium morfologie povrchu, tvaru, velikosti a četnosti částic)	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	ne
Určení otevřené <b>pórovitosti, nasákavosti a objemové hmotnosti</b>	Stanovení pórovitosti přístupné vodě	ne
Určení <b>velikosti a distribuce pórů</b> , pórovitosti v intervalu 3 nm – 200 $\mu\text{m}$	Rtuťová porozimetrie	ne
Zastoupení jednotlivých <b>velikostních frakcí zrn v sypkém materiálu</b>	Sítová analýza	ne
Zjištění <b>prasklin, makropórů, poruch</b> či přítomnost vnitřních konstrukcí z různých materiálů	Rentgenová tomografie (CT)	ne
Určení velikosti, tvaru a četnosti částic, poměr složek	Obrazová analýza	ne
Stanovení velikosti <b>měrného povrchu materiálu</b>	Plynová absorpce (metoda BET)	ne