



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ VÁPENNÝCH MALT

EVALUATION OF PROPERTIES OF LIME MORTARS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Barbora Babíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0935/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Barbora Babíková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Hodnocení vlastností vápenných malt

Zadání bakalářské práce:

Tato bakalářská práce se bude zabývat studiem vlastností vápenných malt, které jsou využívány nebo je možné je využít pro účely restaurování budov i monumentů. Práce si klade za cíl zhodnotit vlastnosti testovaných vápenných malt s různým obsahem pojivové složky a příměsí. Dosažená experimentální data budou zpracována do přehledu, současně bude sestaven jednoduchý algoritmus pro testování těchto materiálů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Barbora Babíková
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá hodnotením vlastností vápenných mált a ich následného využitia v oblasti reštaurátorstva a zachovávanía historických pamiatok. Cieľom tejto práce je zostaviť hodnotiaci rad rôznych typov vápenných mált na základe porovnania ich správania pri skúškach charakteristických vlastností a odolnosti. Sledované vlastnosti ako doba tuhnutia, pevnosť v tlaku, pevnosť v ťahu za ohybu, mrazuvzdornosť, reaktivita, obsah voľného vápna a strata hmotnosti žíhaním poukazujú na využiteľnosť danej malty v rôznych podmienkach exteriéru alebo interiéru. Výsledky jednotlivých skúšok sú ďalej spracovávané a vyhodnocované.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with evaluation of properties of lime mortars and their application in field of restoration and preservation of cultural heritage. The aim of this works is to compile evaluation line of different types of lime mortars based on comparison of their behavior during testing of their characteristic properties and resistance. Studied properties like setting time, compressive strength, tensile strength in bending, frost resistance, reactivity, content of free lime, loss of mass on ignition, point to applicability of given mortar in different interior or exterior conditions. The results of individual tests are further processed and evaluated.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Vápenná malta, reštaurátorstvo, hydraulické vápna, vlastnosti, pevnosť

KEY WORDS

Lime mortar, restoration, hydraulic limes, properties, strength

BABÍKOVÁ, B. *Hodnocení vlastností vápenných malt*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som týmto poďakovala vedúcemu mojej bakalárskej práce Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady a trpezlivosť. Ďalej Ing. Juliáne Drábikovej za pomoc s rastrovacou mikroskopiou a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za pomoc s röntgenovou difrakčnou analýzou.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1	História maltovín	8
2.1.1	Maltoviny v reštaurátorstve.....	9
2.2	Anorganické spojivá	9
2.2.1	Vlastnosti maltovín	9
2.3	Vzdušné vápno	10
2.3.1	Výroba vápna	10
2.3.2	Hasenie vápna a tuhnutie vápna	12
2.4	Hydraulické vápno.....	12
2.4.1	Románsky cement	13
2.4.2	Trasy.....	14
2.4.3	Cement	14
2.4.4	Tuhnutie a tvrdnutie cementu.....	14
2.5	Normové skúšky vlastností maltovín	15
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	16
3.1	Použité suroviny	16
3.2	Experimentálne metódy	16
3.2.1	Príprava skúšobných zmesí	16
3.2.2	Príprava skúšobných telies	16
3.2.3	Stanovenie pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu.....	17
3.2.4	Stanovenie doby tuhnutia	17
3.2.5	Stanovenie voľného vápna sacharátovou metódou	18
3.2.6	Reaktivita vápna	18
3.2.7	Stanovenie straty žíhaním	19
3.2.8	Mrazuvzdornosť	20

3.2.9	Röntgenová difrakčná analýza	20
3.2.10	Analýza na rastrovacom elektrónovom mikroskope	21
3.2.11	Izotermická kalorimetria	21
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	22
4.1	Analýza vstupných surovín	22
4.1.1	Prvkové zloženie surovín	22
4.1.2	Fázové zloženie surovín	25
4.1.3	Izotermická analýza.....	27
4.2	Doba tuhnutia	29
4.3	Skúšky mechanických vlastností vápenných mált.....	30
4.3.1	Pevnosť v tlaku.....	30
4.3.2	Pevnosť v ťahu za ohybu.....	31
4.3.3	Odolnosť voči mrazu.....	31
4.4	Obsah voľného vápna	34
4.4.1	Reaktivita	34
4.4.2	Strata žíhaním.....	35
4.5	Analýza hydratovaných produktov.....	36
4.5.1	Morfológia hydratovaných produktov	36
4.5.2	Fázové zloženie hydratovaných produktov	38
5	ZÁVER.....	40
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	41
7	PRÍLOHY.....	43
7.1	Röntgenová difrakčná analýza.....	43
7.1.1	Vstupné suroviny.....	43
7.1.2	Produkty hydratácie po 28 dňoch.....	45

1 ÚVOD

Vápenné malty sú používané v bežnej stavebnej praxi ako spojivové hmoty a omietky. Špecifickým využitím je reštaurovanie a zachovávanie historických pamiatok, kde sú kladené vyššie požiadavky na kvalitu a kompatibilitu materiálov použitých na obnovu takýchto objektov. Okrem vlastností ako sú pevnosť, odolnosť, mrazuvzdornosť sa musia zohľadňovať aj parametre zloženia, vzhľadu a zdroja suroviny, ktoré by mali v čo najväčšej miere korešpondovať s pôvodnými použitými materiálmi.

Významnú skupinu takýchto vápenných maltových hmôt tvoria hydraulické vápna. Tieto vápna sa vyznačujú svojimi špecifickými vlastnosťami a zložením, ktoré sa dá charakterizovať príslušným hydraulickým modulom, t.j. pomerom obsahu CaO k hydraulickým zložkám. Vďaka ich prítomnosti dochádza pri tuhnutí k štruktúrnym premenám podobným ako v portlandskom cemente, čím sa spevňujú. Oproti vzdušným vápnam ich tuhnutie a tvrdenie prebieha rýchlejšie, čo môže byť v prípade potreby spomalené prídavkom sádrovca. Výsledkom sú malty a omietky, ktoré majú vyššie pevnosti a väčšiu odolnosť voči poveternostným vplyvom. [1]

Cieľom tejto práce je preskúmať a porovnať základné charakteristické vlastnosti vybraných komerčne dostupných hydraulických vápenných mált, zhodnotiť ich praktickú využiteľnosť pre účely reštaurovania historických objektov a zhrnúť ich do prehľadu, ktorý môže byť následne nápomocný pri realizácii konkrétnych reštaurátorských projektov.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 História maltovín

Stavebné spojivá, súhrnne nazývané maltoviny, sú materiály používané staviteľmi už po tisícročia. Ich hlavnou vlastnosťou je schopnosť spájať kamene, tehly, prípadne tvárnice do súvislých stien a masívnych stavieb. [2]

Najstaršie zo všetkých stavebných spojív je vápno. Používanie vápennej malty a omietky je najmenej tak staré ako najstaršia zaznamenaná história človeka. [2] K objavu vápna došlo pravdepodobne, tak ako mnohokrát predtým i potom, náhodou, počas pálenia ohňa, kedy došlo k rozkladu vápenca naukladaného okolo. Do Európy sa vápno postupne dostalo z Blízkeho východu prenosom znalostí, pričom hlavnou kontaktnou zónou bolo pobrežie dnešného Grécka a Turecka, teda brehy Egejského mora a východného Stredozemného mora. [3] Egypťania používali už v 4. tisícročí pred našim letopočtom pomerne dokonalé vápennosádrové malty pri stavbe niektorých pyramíd. Vápno pripravovali pálením tamojšieho sádrovca s prímiesou vápenca v jednoduchých šachtových peciach. Feničania a Židia poznali vápno ako bežné stavivo, resp. jeho zmes s popolovou škvarou, zatiaľ čo Babylončania používali vápennú maltu len na vodné stavby. [2]

Trvácnosť vápenných mált dokazuje aj Veľký čínsky múr, ktorý stojí už 2000 rokov a dôvody na ich používanie pretrvávajú dodnes. Environmentálny význam si však široká verejnosť uvedomila až v nedávnej minulosti. Dá sa povedať, že vápno je materiál pochádzajúci z prírody a späť do prírody sa aj vracia a má preto z pohľadu trvalo udržateľného rozvoja pred sebou stále veľkú budúcnosť. [4]

Na našom území sú doložené vápenné omietky z vykopávok veľkomoravských kostolov, dokonca so stopami fresiek. [2] Na území Českej republiky sa vápno páliło v šachtových a kruhových peciach, čo kopírovalo európsky vývoj vápenníctva. K veľkému rozmachu vápenníctva došlo po druhej svetovej vojne, kedy sa začali stavať veľké moderné priemyselné závody. [3]

Rôzne druhy vápen o rôznom zložení sa líšia svojim hydraulickým modulom. Vzdušné vápna po stuhnutí nadobudnú pevnosť len na vzduchu, hydraulické aj pod vodou. Väčší podiel hydraulických zložiek majú trasy a románske cementy.

Už pred dvoma tisícročiami Rimania objavili zmes vápna, piesku a sopečného pucolánu (mletá alebo drvená hornina z Vezuvu) [5] a tak vznikli prvé hydraulické malty, ktoré používali pri stavbe vodných nádrží, alebo aj prvých vodovodov, tzv. akvaduktov. [4] Aj vďaka tomu sa nám dodnes zachovali pamiatky ako napr. Koloseum a Pantheon. [5] V 18. storočí došlo k objavu, že výpalom vápencov obsahujúcich íl vzniká hydraulický produkt, čo viedlo k významnému rozvoju v používaní pucolánu v maltách. [4]

Aj keď je betón symbolom modernej doby, poznali ho už starí Rimania. Rímsky Pantheon bol postavený ako valcová betónová stavba zvonku obložená tehlymi a prekrytá betónovou kupolou. Základom bolo postavenie dostatočne kvalitného debnenia, do ktorého sa staroveký betón plácal holými rukami okolo väčších kameňov, keďže bol oproti modernému betónu v mokrom stave oveľa hustejší. [2]

Prelom nastal v roku 1824, keď si Angličan Joseph Aspdin dal patentovať stavebný materiál s názvom Portlandský cement. [4] Znamenalo to revolúciu v stavebníctve a používanie cementu sa rýchlo rozšírilo po celej Európe.

2.1.1 Maltoviny v reštaurátorstve

Obnova historických budov je často vykonávaná pomocou vápenných mált. Podmienkou pri reštaurovaní a konzervovaní pamiatok je použitie rovnakej alebo podobnej technológie, aká sa použila pri výstavbe. Preto bolo dôležité detailné spoznanie procesov prípravy jednotlivých surovín a ich vlastností. [6] Reštauračná malta je považovaná za kompatibilnú s originálnymi stavebnými materiálmi, ak zodpovedá určitým kritériám, ako napríklad efektívny prenos vlhkosti. To môže byť detegované študovaním porozity, permeability a distribúcie veľkosti pórov u oboch materiálov. [7] Malty z prírodných hydraulických vápen sú viac kompatibilné s historickými materiálmi a lepšie vyhovujú reštauračným požiadavkám a používajú sa aj k obnove exteriérov. [8] Pri reprodukování pôvodného zloženia vápennej malty je dôležité brať ohľad aj na použité kamenivo; jeho zrnitosť, pomer k spojivu a plnivu, a taktiež na geologické situovanie obnovovanej pamiatky. V dnešnej dobe je čoraz náročnejšie zachovať pôvodnú štruktúru omietky a zároveň vyhovieť nárokom na kvalitu reštaurátorskej práce. Keďže sa u nás už hydraulické vápno nevyrába, je nutné ho na takéto účely získať z dovozu, napríklad z Anglicka, ktoré patrí k jeho tradičným výrobcam. [9]

V súčasnosti je však v reštaurátorskej praxi na základe empirických zistení zaužívané, že sa do mált určených na reštaurovanie historických objektov pridáva aj určitý malý obsah cementu. Napriek tomu, že je to zložka, ktorá sa v pôvodnej maltovine nevyskytovala, v primerane malom množstve môže mať pozitívny vplyv na pevnosť a životnosť pripravovanej maltovej zmesi. Na trhu sú dostupné aj špeciálne opravné malty s rôznymi aditívami na báze cementu.

2.2 Anorganické spojivá

Spojivá sú látky alebo zmesi látok, ktoré majú schopnosť postupného spevňovania a tým spájajú zrnité systémy v pevný kompaktný celok. Predpokladom správnej funkcie spojív je ich tekutosť na začiatku pôsobenia, schopnosť zmáčať povrch spájaného materiálu a tým vytvárať adhézne väzby, samovoľné spevňovanie spojiva po vhodnej dobe (odparením rozpúšťadla, chemickou reakciou a pod.) a zachovanie pevných adhézných spojov aj po stuhnutí spojiva.

Pevnosť anorganických spojív po zatvrdnutí je daná skutočnosťou, že ide o polykryštalické alebo gélové systémy prestúpené pórmí. Výsledná pevnosť bude závisieť na veľkosti, tvare a rozložení častíc a pórov a na charaktere rozhraní medzi elementárnymi časticami spojiva.

Z praktického hľadiska rozlišujeme dve hlavné skupiny anorganických spojív; technické spojivá, napr. vodné sklo, a spojivá stavebné, ktoré označujeme ako maltoviny. Maltoviny delíme podľa stability v prostredí na hydraulické a vzdušné. [1]

2.2.1 Vlastnosti maltovín

Zmenou typu spojiva (portlandský cement, vápenný hydrát, hydraulické vápno) a typu piesku (prírodný alebo umelý), je možné narábať s vlastnosťami mált vplyvom jednotlivých zložiek. Portlandský cement uľahčuje dosiahnutie vyššej triedy pevnosti, a to vďaka pomalšiemu tvrdnutiu vápna v porovnaní s cementom. Energia potrebná na zlomenie je oveľa vyššia pri maltách s umelým pieskom v porovnaní s prírodným. To vyplýva z väčšej drsnosti častíc umelého piesku, ktoré poskytujú lepšiu adhéziu medzi pieskom a spojivom. [10]

Na hydratáciu prírodných hydraulických mált má veľký vplyv pomer pridanej vody a spojiva, čo vytvára priestor pre optimalizáciu ich vlastností podľa žiadanej aplikácie. [11] Hydratačné vlastnosti sa dajú ovplyvniť aj prídavkom rôznych typov sadrovca.

2.3 Vzdušné vápno

Tuhnutie vzdušných maltovín nastáva vplyvom chemických procesov vrátane hydratácie. Po stuhnutí sú však produkty stále len na vzduchu, vo vode sa čiastočne rozpúšťajú, napr. vápno, vápenno síranové spojivá, horečnatá maltovina, íl, hlina. [12] Majú len malý obsah hydraulických zložiek, ich hydraulický modul je preto vysoký. Z hľadiska využitia v reštaurátorstve a pamiatkovej obnove je najvýznamnejším vzdušným spojivom vápno, ktoré má už po stáročia rôzne využitia.

Vápno je technický názov pre CaO o rôznom stupni čistoty. Ako maltovina sa vyrába rozkladom prírodných vápencov pri takej teplote, aby produkt bol schopný dostatočne rýchlej hydratácie na Ca(OH)_2 , ktorý je potom hlavnou aktívnou zložkou tohto spojiva.

Pre stavebné účely rozlišujeme dva hlavné druhy vápna:

- Vzdušné vápno: má vysoký obsah CaO, prípadne malý obsah MgO. Vápno s obsahom viac než 7 % MgO sa označuje ako dolomitické.
- Hydraulické vápno: vzniká z menej čistých vápencov, obsahuje viac než 10 % hydraulických zložiek, teda SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 (ktoré sú buď prítomné v surovine, alebo boli pridané dodatočne k vzdušnému vápnu – tzv. zmesné hydraulické vápno struskové, pucolánové).

Surovinou pre výrobu vápna je prírodný vápenec. Jeho hlavnou mineralogickou zložkou je kalcit – trigonálny CaCO_3 , v prípade dolomitického aj $\text{CaMg(CO}_3)_2$.

Podľa obsahu farbivých oxidov vzniká vápno biele alebo sfarbené (nahnedlé až šedé). Požiadavky na čistotu a vlastnosti vápencov sú bližšie špecifikované v normách. Doprovodnými oxidmi bývajú najčastejšie SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , pričom pomer CaO k týmto zložkám sa nazýva hydraulický modul. Hranicou medzi vzdušným a slabo hydraulickým vápnom je modul asi 9. Silne hydraulické vápno môže mať modul až 1,7; ešte nižšia hodnota modulu zodpovedá tzv. románskemu vápnu (románskemu cementu).

Tabuľka 1: Druhy vzdušného vápna.[13]

Označenie	Značenie
Biele vápno 90	CL 90
Biele vápno 80	CL 80
Biele vápno 70	CL 70

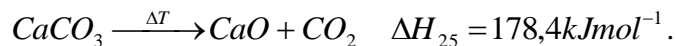
Románsky cement sa zložením blíži portlandskému cementu, avšak líši sa od neho nižším výpalom pod teplotou slinovania. Pôvodne sa malta pre rímske stavby pripravovala z haseného vápna, piesku a vulkanických prímiesí, ktoré pri tuhnutí tvorili s vápencom hydratované vápenaté kremičitany podobné produktom tuhnutia portlandského cementu.

Dolomitické vápno má obvykle menšiu výdatnosť a pomalšie sa hasí. Malty pripravené z neho tvrdnú pomalšie, ale dosahujú vyššie pevnosti. Rozomletím čistého dolomitického vápna sa získa tzv. viedenské vápno, používané k výrobe leštiacich pást. [1]

2.3.1 Výroba vápna

Vápno je produkt kalcinácie vápenca. [12] Do asi 600 °C, kedy začína prebiehať dekarbonatácia, je CaCO_3 stabilnou zlúčeninou. Pri vyšších teplotách sa rozkladá za spotreby tepla.

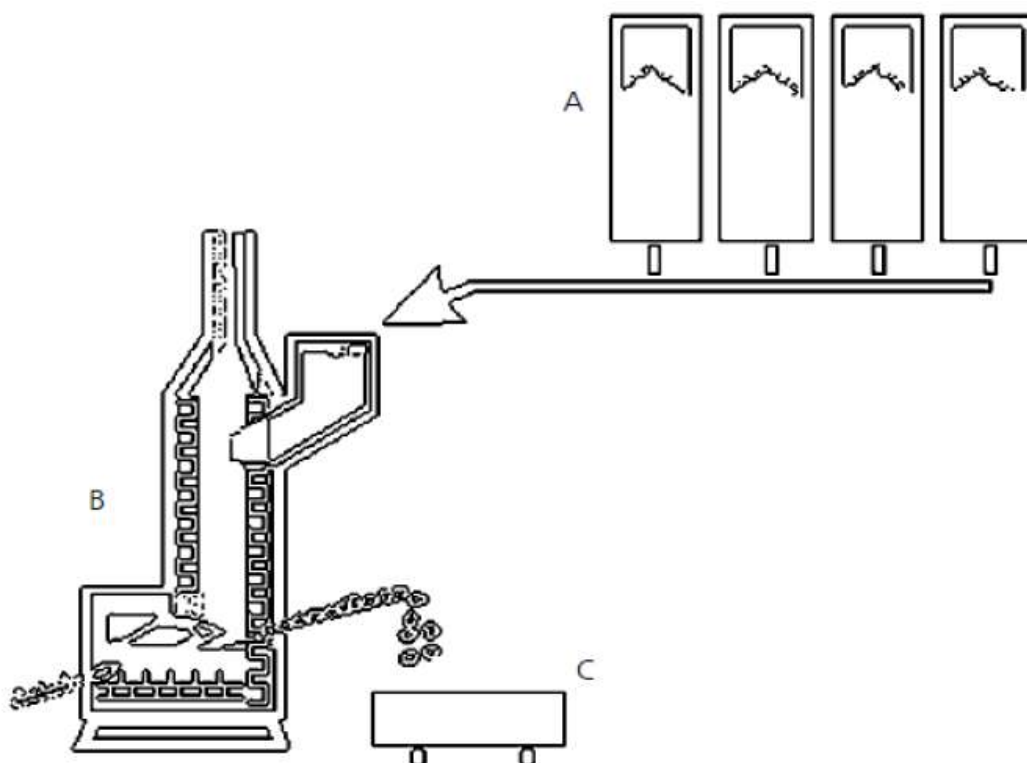
Výroba vzdušného vápna prebieha v dvoch stupňoch. Najprv sa pálením rozomletých vápencov alebo dolomitických vápencov pripraví pálené vápno, v obchodoch označované ako vápno nehasené. Z chemického hľadiska je pálené vápno tvorené prevažne oxidom vápenatým (CaO): [9]



Teoretický hmotnostný výtťažok rozkladu čistého CaCO_3 je 56,03 %. Prítomnosť MgCO_3 výtťažok znižuje, naopak hydraulické zložky spôsobujú výtťažok vyšší než 56 %, keďže ich hmotnostná strata je malá.

Najstarším spôsobom výroby vápna bolo pálenie vápenca v otvorených zemných peciach. Tvar pece bol väčšinou šachtový. Pec bola postavená z kameňa, neskôr bolo vo vnútri používané i žiaruvzdorné murivo. Kvôli obmedzeniu úniku tepla bola stavaná v miernom svahu a okrem časti stavby s otvorom k prikladaniu boli steny obsypané zeminou. Ako palivo bolo používané drevo, neskôr tiež uhlie. Pri skladaní vápenca k výpalu sa vykurovacie miesto vytvorilo z vhodne zvolených, do klenby poskladaných kusov suroviny. Zvyšný priestor sa voľne doplnil. Vrch pece bol zasypaný drobným vápencom, aby nedochádzalo k zbytočnému úniku tepla. Po ukončení sa pec nechala vychladnúť, vybralo sa vápno a naskladala sa nová várka. Oproti modernejším typom pecí šlo o energeticky veľmi náročný spôsob výroby. [14]

K výrobe vápna je dnes najpoužívanejším typom pece kontinuálne pracujúca vertikálna šachtová pec. Jej výhodou je pomerne nízka spotreba tepelnej energie, možnosť mechanizácie dávkovania suroviny a odberu vápna. [1] Používajú sa však aj rotačné pece. [9]



Obrázok 1: Výroba vzdušného vápna v šachtovej peci

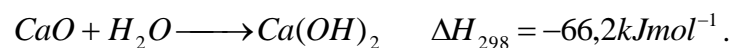
A – zásobníky s drveným vápencom, B – šachtová pec, C – odvoz páleného vápna

S vyššou teplotou a s vyššou rýchlosťou výpalu vzrastá podiel hutnejšej a menej reaktívnej štruktúry a výsledný produkt je označovaný ako tvrdé pálené vápno. Pre prípravu omietkových mált je vhodnejšie mätko pálené vápno, ktoré je reaktívnejšie. Pri výraznejšom prekročení správnej teploty výpalu vzniká mŕtvo pálené vápno, ktoré reaguje s vodou len ťažko. [9]

Vzdušné vápno sa v dnešnej dobe dodáva v mletej podobe, prípadne v hydratovanom stave priamo na stavby. K obmedzeniu hydratácie pri skladovaní sa pridávajú na mlyn hydrofobizujúce látky (napr. naftalénové mydlo, masné kyseliny a pod.). [1]

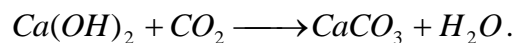
2.3.2 Hasenie vápna a tuhnutie vápna

Pred použitím sa pálené vápno hasením prevedie na hydroxid vápenatý. Silne exotermickou hydratačnou reakciou vzniká z oxidu vápenatého hydroxid vápenatý: [9]



Reakcia má odlišný mechanizmus podľa toho, či prebieha v prebytku vody (mechanizmus „cez roztok“) alebo s malým množstvom vody (tzv. „suché hasenie“), kedy sa hydroxid tvorí priamo adíciou vody na pevný CaO.

Mechanizmus tuhnutia a tvrdenia vápna nie je stále úplne objasnený. Predpokladá sa, že sa toho zúčastňuje niekoľko procesov. Primárne stuhnutie vápennej malty nastáva prostredníctvom odsatia časti vody pórovitým murivom. Ďalej nasleduje tvorba a vysychanie gélovej siete hydroxidu a rekryštalizácia Ca(OH)_2 . Súčasne prebieha ešte pomalšia karbonizácia následkom reakcie [1]



Tuhnutie je vyvolané odparovaním prítomnej vody a malta zo vzdušného vápna teda pod vodou vôbec netuhne. [9] Pri tuhnutí hydraulického vápna vznikajú podobné produkty ako v portlandskom cemente, t.j. hydrosilikáty a vápenaté hydroalumináty, ktoré v hmote vyvolávajú štruktúrne premeny a tým ju spevňujú. Hydraulické vápno tuhne a tvrdne rýchlejšie než vápno vzdušné a má nižšiu pevnosť v porovnaní s portlandským cementom. Používa sa hlavne pre malty a omietky, u ktorých je potrebné dosahovať vyšších pevností a väčšej odolnosti voči poveternostným vplyvom. [1]

2.4 Hydraulické vápno

Hydraulické maltoviny sa po počiatočnom zatuhnutí na vzduchu vo vode nerozpúšťajú, naopak, tvrdnú a tuhnú a pri tom vznikajú produkty nerozpustné vo vode. Ich vlastnosti sa časom ešte zlepšujú. Patria medzi nich napr. portlandský cement, románsky cement, hlinitanové cementy, hydraulické vápno. [1]

K tradičnej výrobe hydraulického vápna sa používajú ílovité vápence, obsahujúce okrem CaO taktiež väčší obsah hydraulických oxidov. Výpal sa vykonáva pri teplote 1250 °C s následným hasením na prach.

V prípade silne hydraulických vápen s $M_H < 3$ sa rozhasovanie nevykonáva, pretože je v nich obsah voľného CaO relatívne malý a tieto vápna sa svojimi vlastnosťami podobajú cementom. Najznámejším je románsky cement.

Spojivo, v ktorom vzniká dikalciumsilikát priamo pálením vhodných surovín (napr. menej čistých vápencov) sa označuje ako prirodzene hydraulické vápno a jeho druhy sa označujú skratkou NHL (natural hydraulic lime) doplnenú o číslicu vyjadrujúcu triedu tlakovej pevnosti.

Za prírodné pucolány sa dnes považujú všetky prírodné hydraulické prímiesy (tras, pemza, sopečný tuf, kremelina, zeolity). Pôvodne bol týmto názvom označovaný iba sopečný popol z okolia Vezuvu.

Najpoužívanejší umelý pucolán je elektrárenský popolček. Za najúčinnjšiu pucolánovú prímies sú považované veľmi kremičité úlety vznikajúce pri metalurgických procesoch. Prírodné aj umelé pucolány sú charakteristické tým, že samy o sebe s vodou nereagujú, no účinkom hydroxidu vápenatého nadobúdajú vlastnosti hydraulického spojiva.

Spôsobom, pri ktorom sa spoločne melie kusové pálené vzdušné vápno s vhodnými prímiesami, ktoré do zmesi dodajú potrebné hydraulické oxidy, sa vyrobí hydraulické vápno. Označuje sa ako HL.

2.4.1 Románsky cement

Románsky cement je vysoko hydraulické spojivo, pri zrode ktorého stál v Anglicku James Parker, ktorý popísal postup drvenia a pálenia vápencovej suroviny s hlinenými prímiesami. Vo Francúzsku sa o jeho vzostup postaral J. L. Vicat. Románsky cement bol vyrábaný pálením miestnych ílovitých vápencov. Jeho vynikajúce vlastnosti ho predurčovali k tomu, aby sa stal materiálom používaným na ľahko zhotoviteľné a trvanlivé dekorácie budov. Spotreba románskeho cementu sa ale znížila s nástupom nových stavebných štýlov a s rozvojom portlandského cementu, keďže zaručoval stálu a jednotnú kvalitu na rozdiel od románskeho, ktorého zloženie záviselo na ložisku. [6]

Románsky cement sa svojimi hydraulickými vlastnosťami nachádza medzi hydraulickým vápnom a portlandským cementom. Základnou charakteristikou románskeho cementu je jeho hydraulický modul, ktorý v tomto prípade nadobúda hodnotu menšiu ako 1,7. Dominantnou zložkou zodpovednou za hydraulické vlastnosti je dikalciumsilikát. [9]

$$M_H = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

Cementy s takouto nízkou hodnotou hydraulického modulu sa vypaľujú pri nižších teplotách, majú menšie hydratačné teplo a menšiu pevnosť.

Románsky cement sa vyrába pálením slínovcov, vápencov s prirodzenou ílovitou zložkou pri 800 – 1200 °C a následným rozomletím na potrebnú jemnosť. Má charakteristický teplý odtieň žlto-hnedej farby. Je vhodný na napodobovanie kameňa, ale aj na staticky nosné prvky. Je vodotesný a je známy tým, že rýchlo tuhne, obvykle v rozmedzí 7 – 20 min. Jeho veľmi dôležitou vlastnosťou, nielen pre reštaurátorské účely, je jeho malá náchylnosť na zmrštenie počas tuhnutia a vysoká odolnosť voči vonkajším vplyvom a vodorozpustným soliam. [6] Románsky cement v sebe nemá zabudované veľké pnutie, teda nedochádza k tvorbe tak veľkých prasklín a dutín, preto je aj jeho pevnosť na fasáde omnoho vyššia ako u iných súčasných materiálov. Románsky cement je dosť porézny, je teda pomerne dobre nasiakavý, čo v kombinácii s pevnosťou spôsobuje, že je veľmi odolný voči škodám spôsobovaným mrazom na fasádach budov. [6]

2.4.2 Trasy

Trasy vznikli prevažne vulkanickou činnosťou, existuje však miesto v Bavorsku, kde tras vznikol dopadom meteoritu. Takáto hornina sa nazýva suevit, alebo Bavorský tras. Pri dopade boli roztavené horniny vyvrhnuté až do vzdialenosti 450 km, preto sa takéto tektity vyskytujú aj v Južných Čechách a nazývajú sa vltavíny.

Trasy sú svojim zložením jedinečné. Historické vápenné omietky zreli a získavali pevnosť veľmi pomaly, a len tak bolo možné obmedziť vznik zmršťovacích trhliniek. V súčasnej dobe je potrebné rýchle zrenie omietok bez vzniku zmršťovacích trhlín. Relatívne vysoká pucolánová aktivita (miera schopnosti amorfného SiO_2 reagovať s Ca(OH)_2 za vzniku hydratovaných kremičitanov vápenatých) jemne mletého suevitského trasu to umožňuje, je však nutné udržiavať trasvápenné omietky vlhké. Dôvodom je nutnosť prítomnosti vody pre pucolánovú reakciu, ktorá za sucha neprebíha. Za týchto podmienok prebieha vývoj pevnosti kontinuálne. Čím vyššia je pucolánová aktivita trasu, tým vyššia je konečná pevnosť omietok. Malty z nich pripravené sú odolnejšie voči kyslým dažďom a sú ideálnym riešením na použitie na historických objektoch. [5]

2.4.3 Cement

Cement je práškové hydraulické spojivo, ktorého najvýznamnejším zástupcom je cement portlandský. Nie je to spojivo bežne používané na účely reštaurovania historických budov, ale je to v súčasnosti najrozšírenejší a najčastejšie používaný stavebný materiál.

Účinnými spojivovými zložkami sú slínkové minerály viazané medzi sebou, ktoré majú schopnosť reagovať s vodou. Takýmito minerálmi sú CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , prípadne zlúčeniny podobného typu. Z chemického hľadiska možno rozdeliť cement do troch skupín:

- kremičitanové cementy: patrí medzi ne portlandský cement
- hlinitanové cementy: používajú sa do žiaruvzdorných betónov
- iné cementy: napr. chromitanový, železitanový

Portlandský cement zahŕňa mnoho druhov s modifikovaným zložením. Pre všetky typy portlandských cementov je však spoločný výrobný postup, ktorý závisí na výpale zmesi surovín do slinutia, čím vzniká tzv. slínok, z ktorého sa jemným mletím získa cement. Spoločné je taktiež aj mineralogické (fázové) zloženie, ktoré vzniklo vysokoteplotnými reakciami v surovinovej zmesi. Produktom je heterogénna hmota obsahujúca hlavne kremičitany, v menšej miere hlinitany a železitany vápnika.

Vlastnosti cementu môžeme ovplyvniť pridaním rôznych prímiesí. Napr. prídavok 2 – 6 % sádrovca vedie k spomaleniu tuhnutia, aby sa mohol cement bežne spracovať. Povrchovo aktívne látky (napr. sulfitový lúh) v malom množstve skracujú potrebnú dobu mletia. Taktiež je možné ako prímiesi k portlandskému cementu použiť niektoré prírodné látky, ktoré majú schopnosť hydraulického tuhnutia. Ide obzvlášť o látky sopečného pôvodu; pucolány, tufy a trasy. [1]

2.4.4 Tuhnutie a tvrdnutie cementu

Po zmiešaní s vodou cement tuhne a postupne nadobúda pevnosť. Tieto procesy teda prebiehajú za aktívnej účasti vody a utvorené produkty sú vo vode nerozpustné a stále. To sú charakteristické znaky hydraulického tuhnutia a tvrdnutia. Chemická stránka tohto procesu je reakcia slínkových minerálov s vodou za vzniku vápenatých hydroaluminátov. Fyzikálne

procesy zahŕňajú zmenu štruktúry, ktorá vedie k vytvoreniu pevných spojov medzi časticami novovytvorených látok, resp. k vytvoreniu súvislej tmelovej fázy.

Podstatné pre cement ako používané spojivo je, že po zamiešaní s vodou nastáva indukčná perióda, na počiatku ktorej sa vytvára značné množstvo tepla, ale stupeň hydratácie zostáva nízky a zmes je niekoľko hodín tvárna. Dôležité je aj to, že po zatuhnutí vyplňajú hydratačné produkty priestor, ktorý bol pôvodne zaplnený vodou, takže vzniká hutný produkt, bez toho aby nastávali podstatné objemové zmeny. Tento dej prebieha progresívne za rastu pevnosti. Po úplnej hydratácii zostáva v systéme časť voľnej vody (ak bol vodný súčiniteľ vyšší než 0,4), ktorá nevstúpila do hydratačných reakcií. Prebytočná voda sa odparí a zostanú po nej kapilárne póry (čo je zámerom pri výrobe ľahkého, izolačného betónu). Ak nám ide o získanie čo najhutnejšieho produktu nepriepustného pre vodu, je podstatné zvoliť optimálny vodný súčiniteľ. [1]

2.5 Normové skúšky vlastností maltovín

Rôzne druhy vápna sa skúšajú podľa normových predpisov. Z charakteristických skúšok je to hlavne stanovenie pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu, doba tuhnutia, mrazuvzdornosť, stanovenie voľného vápna, reaktivity vápna, analýza zloženia a morfológie, kalorimetria. Normy citované v tejto práci zahŕňajú normu ČSN EN 459-1, ktorá definuje a špecifikuje kritériá zhody pre vápna, ČSN EN 459-2 konkretizuje jednotlivé skúšobné metódy pre vápna, a v niektorých postupoch metodologicky zhodných s cementmi sa odvoláva na normu ČSN EN 196-2.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité suroviny

- Calcidur NHL-2
- Calcidur NHL-3,5
- Hydradur NHL-5
- Tras
- Románsky cement

3.2 Experimentálne metódy

Pre prípravu sledovaných zmesí a pre vyhodnotenie ich požadovaných vlastností boli použité postupy a metódy popísané v tejto kapitole.

3.2.1 Príprava skúšobných zmesí

Skúšobné zmesi boli pripravované tak, aby vodný súčiniteľ zmesi bol čo najbližší hodnote 0,4. Do miešacej nádoby sa odmeralo 200 ml vody a pridalo sa 500 g naváženej suchej suroviny. V menšom odmernom valci bolo pripravených 100 ml vody, z ktorého sa v prípade potreby doplnilo k zmesi potrebné množstvo a pripočítalo k pôvodným 200 ml

$$w = \frac{m_v}{m_s}$$

Hmota bola vymiešaná na elektrickej laboratórnej miešačke.

Tabuľka 2: Tabuľka zámesi

	A	B	C	D	E
	CALCIDUR NHL-2	CALCIDUR NHL-3,5	HYDRADUR NHL-5	TRAS	ROMÁNSKY CEMENT
m(zmes)	500	500	500	500	500
m(voda)	225	255	245	200	200
w	0,45	0,51	0,49	0,4	0,4

3.2.2 Príprava skúšobných telies

Vymiešaná zmes bola nadávkovaná do ocelevej formy vopred vymazanej tukom s rozmermi 20 × 20 × 100 mm. Po dôslednom naplnení formy a zotrení prebytočnej hmoty sa forma umiestnila na striasací stolík, kde prebehlo jej zhutňovanie. Z každej vzorky bolo pripravených 6 skúšobných trámikov.

Formy s pripravenými zmesami boli zabalené do igelitového vrečka spolu s navlhčenou špongiou, aby nedošlo k úniku vlhkosti. Po 24 hodinách boli trámiky odformované. Príprava bola prevedená podľa normy ČSN EN 196-1.

3.2.3 Stanovenie pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu

Testovanie pripravených skúšobných telies prebehlo na hydraulickom lise BETONSYSTEM DESTTEST 3310. Pre zisťovanie pevnosti v tlaku bol použitý lis BS-300 a pre stanovenie pevnosti v ťahu za ohybu lámačka BS-10. Skúšky vzoriek vo forme trámikov boli vykonané po 2, 7 a 28 dňoch od pripravenia zmesi. Stanovenie bolo prevedené podľa ČSN EN 196-1.

Pre testovanie pevnosti v ťahu za ohybu sa skúšobné teleso položí symetricky na dve opory ako nosník a namáha sa ohybovým momentom. Medzné napätie v uvažovanom priereze pri ktorom sa tento skúšobný kváder zlomí, je pri jeho lineárnom rozložení pevnosť v ťahu za ohybu. [15]

Medzné napätie pri najväčšom zaťažení, ktoré znesie skúšobné teleso pri skúške tlakom vzťahnuté na jednotku počiatočného prierezu, je pevnosť v tlaku. Aby sa predišlo strate stability pri zaťažovaní telesa na lise z dôvodu jeho veľkého pomeru dĺžky k šírke, musí sa dodržať aj normou predpísaná veľkosť skúšobného telesa.

3.2.4 Stanovenie doby tuhnutia

Stanovenie doby tuhnutia je založené na vnikaní ihly do kaše z vápennej malty normálnej konzistencie, ktoré sa opakuje, pokiaľ nie je dosiahnuté predpísanej hodnoty. [12]

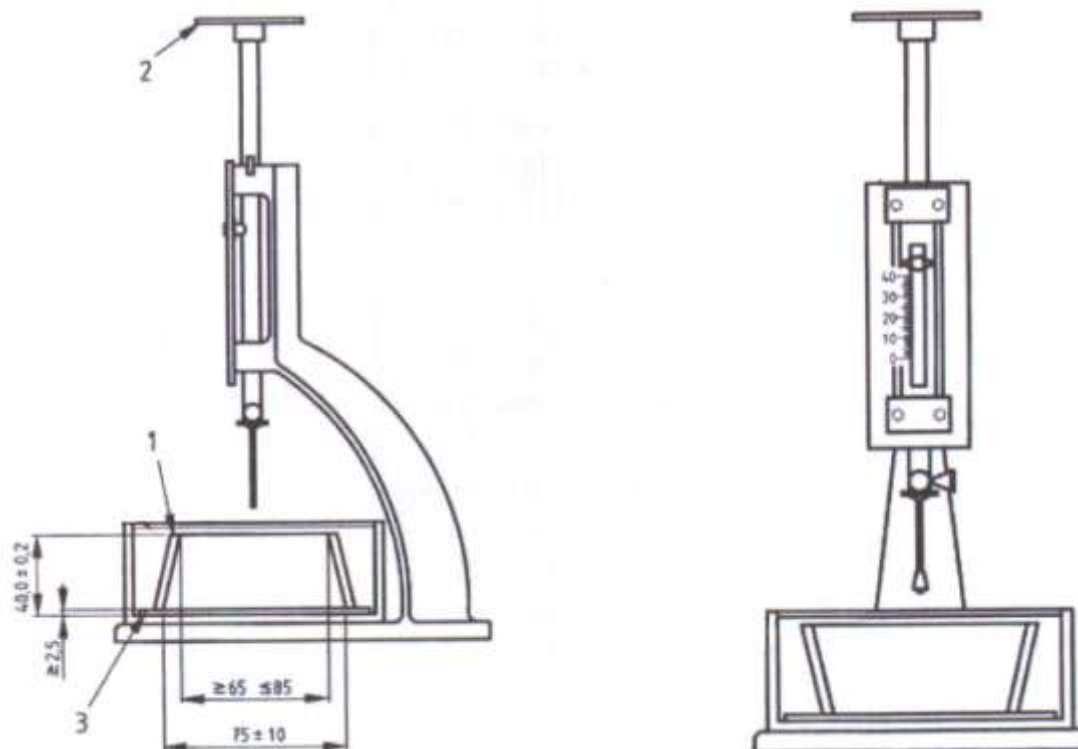
Na vymiešanie maltovej kaše boli odmerané príslušné objemy vody tak, aby vodné súčinitele pripravených zmesí boli zhodné so zámesami použitými na prípravu testovacích trámikov. S presnosťou ± 1 g bolo navážených 250 g vzorky a vnesených do miešacej nádoby. Miešačka bola hneď uvedená do prevádzky a zahájilo sa meranie času, ktorý sa odčítal s presnosťou na jednu minútu. Po 90 s bolo miešanie prerušené a počas tejto doby sa stierkou zotrela všetka kaša prilepená na stenách nádoby. Miešačka sa znovu na 90 s uviedla do chodu na nízkej rýchlosti.

Pred naplnením Vicatovho prstenca pripravenou zmesou bol prstenec aj sklenená podložná doštička ľahko potreté vrstvou oleja. Bez nadmerného hutnenia bol naplnený prebytkom maltovej kaše a poklepávaním bol odstránený prebytok vzduchu. Prebytok cementovej kaše bol z hornej časti prstenca odstránený stieracím pravítkom.

Vicatov prístroj bol nastavený do nulovej polohy tak, že sa penetračný valček spustil na podložnú doštičku a ukazateľ bol nastavený na nulovú rysku stupnice. Penetračný valček bol nastavený do hornej polohy. Vicatov prstenec na podložnej doštičke bol ihneď po uhladení povrchu kaše postavený pod penetračný valček, ktorý sa potom posunul dole, aby sa dotýkal povrchu kaše. V tejto polohe bol ponechaný 1 až 2 s, aby sa zabránilo počiatočnej rýchlosti. Pohyblivá časť Vicatovho prístroja bola uvoľnená a ihla sa ponechala zvislo vniknúť do maltovej kaše. Odpočet vzdialenosti ihly od podložného sklíčka bola prevedená po ustálení jej polohy.

Za počiatok tuhnutia bol označený čas (s presnosťou na 5 min), kedy vzdialenosť medzi ihlou a podložnou doštičkou je 6 ± 3 mm. Vpichy boli opakované vo vhodnom časovom intervale na rôznych miestach cementovej kaše, kým nebolo dosiahnuté žiadanej hodnoty.

Pre stanovenie konca tuhnutia bol použitý Vicatov prstenec obrátený a postavený pod ihlu s nastavcom na určenie konca tuhnutia. Poloha ihly bola upravená tak, aby bola v styku s povrchom kaše a v tejto polohe bola ponechaná 2 s. Pohyblivá časť Vicatovho prístroja bola uvoľnená a ihla sa ponechala zvisle vniknúť do maltovej kaše. Ak po takejto penetrácii bola na povrchu kaše viditeľná len stopa po špici ihly a nie aj jej kruhový obvod, bolo tuhnutie považované za ukončené. [12] Stanovenie bolo prevedené podľa normy ČSN EN 459-2.



Obrázok 2: Stanovenie počiatku a konca tuhnutia na Vicatovom prístroji
1 – prstenec, 2 – plocha na prídavné závažie, 3 – podložná doštička [12]

3.2.5 Stanovenie voľného vápna sacharátovou metódou

Princípom stanovenia voľného (neviazaného) vápna (oxid vápenatý a hydroxid vápenatý) je vylúhovanie vápna sacharózou a titrovanie kyselinou chlorovodíkovou s fenolftaleínom ako indikátorom. Stanovenie prebehlo podľa ČSN EN 459-2.

Do 250 ml Erlenmayerovej banky bola kvantitatívne prenesená návažka 10 g jemnej suchej vzorky a bolo pridaných 100 ml destilovanej vody. Potom sa k zmesi pridalo 15 g sacharózy. Sacharóza reaguje s voľným vápnom za vzniku sacharátu vápenného, ktorého množstvo je úmerné voľnému vápnu. Potom bola zmes 15 min miešaná na trepačke a odfiltrovaná na Büchnerovom lieviku. Filtrát bol titrovaný roztokom HCl o známej koncentrácii, kým sa roztok s pridaným fenolftaleínom neodfarbil zo svetlofialového na číry. Na základe objemu spotrebovaného odmerného roztoku HCl bol následne vypočítaný obsah voľného vápna vo vzorke [16]

$$w = \frac{c \cdot V \cdot \frac{M}{U}}{m} \cdot 100.$$

3.2.6 Reaktivita vápna

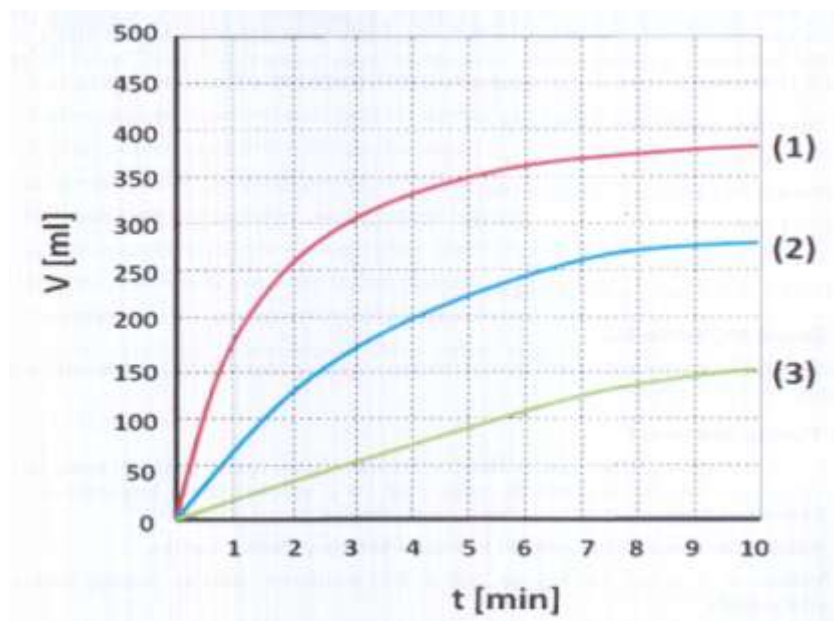
Stanovenie reaktivity vápna je založené na určení množstva oxidu vápenatého, ktoré pri hydratácii postupne prechádza do roztoku, titráciou 4 M kyselinou chlorovodíkovou na indikátor fenolftaleín. Stanovenie bolo prevedené podľa normy ČSN EN 459-2.

Stanoveniu reaktivity predchádzala príprava a stanovenie faktoru odmerného roztoku HCl. Do titračnej banky boli odvážené 2 g vysušeného uhličitanu sodného, ktorého hmotnosť sa odčítala s presnosťou na štyri desatinné miesta. Táto návažka sa rozpustila v 50 ml destilovanej vody. Boli pridané 3 kvapky indikátoru metylovej oranže. Roztok bol titrovaný

zo žltého do oranžového sfarbenia 4 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej. Následne bol roztok zahriaty takmer až k bodu varu, čo spôsobilo jeho opätovné zožltnutie. Titrovaný roztok bol ochladený a dotitrovaný roztokom kyseliny chlorovodíkovej do oranžového sfarbenia.

Pre samotné stanovenie reaktivity bolo do kadičky odmeraných 1000 ml destilovanej vody zohriatej na teplotu $40 \pm 0,5$ °C a pridaných niekoľko kvapiek fenolftaleínu. Bola pridaná vzorka vápna o hmotnosti 5 g a začalo sa miešať. Vznikajúci hydroxid vápenatý sa každú minútu stanovoval titráciou 4 M HCl po dobu 10 min.

Závislosť objemu titračného činidla na čase bola vynesená do grafu a porovnaná s typickými krivkami. [12]



Obrázok 3: Typické krivky reaktivity jednotlivých druhov vápen 1 – mätko pálené vápno, 2 – stredne pálené vápno, 3 – prepálené vápno [12]

3.2.7 Stanovenie straty žíhaním

Aby bolo možné určiť množstvo všetkých oxidov prítomných v zmesi, musí sa previesť stanovenie straty žíhaním, t.j. obsah vody a oxidu uhličitého.

Do vopred vyžíhaných, zvažovaných a vytárovaných kelímkov bolo s presnosťou $\pm 0,0005$ g navážených ($1,00 \pm 0,05$ g) cementu (m_1). Kelímky boli umiestnené do pece s teplotou 1000 °C po dobu 100 min. Po čiastočnom samovoľnom ochladiení pece boli vybraté kelímky ponechané v exsikátore na vychladnutie na laboratórnu teplotu. Potom boli jednotlivé kelímky s vyžíhanými vzorkami vážené na analytických váhach aby mohli byť zaznamenané rozdiely hmotností. [17] Stanovenie bolo prevedené podľa ČSN EN 196-2.

Zistená strata žíhaním, L, v percentách, sa vypočítala zo vzťahu:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

kde je

m_1 hmotnosť skúšanej vzorky, v gramoch

m_2 hmotnosť skúšanej vzorky po vyžíhaní, v gramoch

3.2.8 Mrazuvzdornosť

Schopnosť odolávať cyklickej zmene teplôt je významná hlavne pre vápenné malty používané v exteriéri. Striedaniu teplôt pod bodom mrazu a laboratórnej teploty boli vystavené skúšobné telesá v tvare trámikov $20 \times 20 \times 100$ mm. Jeden trámik z každej vzorky bol ponechaný v igelitovom vrecku a dva boli ponorené v nádobe s vodou.

Po vystriedaní 12 zmrazovacích cyklov boli jednotlivé telesá podrobené skúške pevnosti v ťahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Niektoré trámiky však nebolo možné takýmto spôsobom testovať, pretože ich pevnosť bola natoľko nízka, že sa s nimi nedalo vhodne manipulovať.

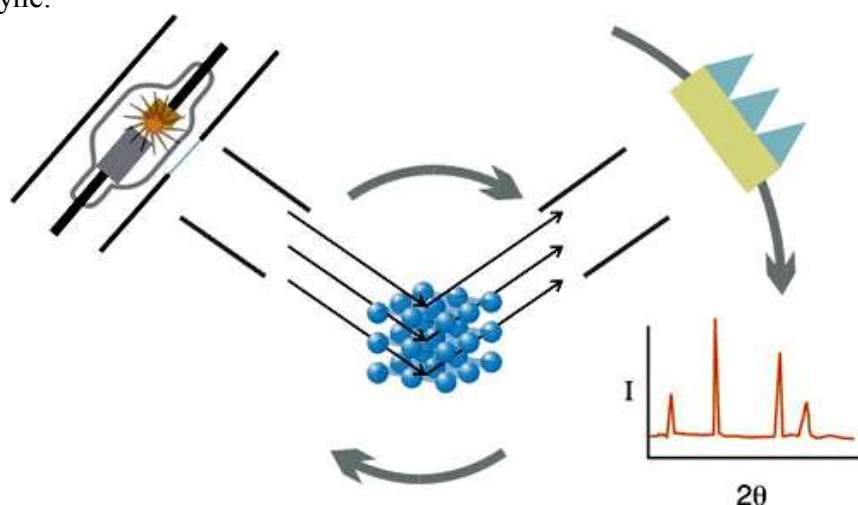
3.2.9 Röntgenová difrakčná analýza

Každý kryštál je charakterizovaný trojrozmernou štruktúrou. Základnými štruktúrnymi stavebnými jednotkami sú u anorganických solí ióny danej soli, ktoré sú usporiadané charakteristickým spôsobom. Kryštalickou mriežkou sa dá preložiť nekonečný počet kryštalografických rovín. Difrakcia röntgenového žiarenia je v podstate odraz žiarenia od sústavy rovnobežných rovín spojený s interferenciou.

Röntgenové žiarenie môže interagovať s hmotou bez vzájomnej výmeny energie, a to pri difrakcii žiarenia na kryštalovej štruktúre. Ak na kryštál dopadá zväzok monochromatického žiarenia, ktorého vlnová dĺžka je porovnateľná so vzdialenosťami medzi iónmi, môžu byť lúče v určitom smere zosilnené, v ostatných smeroch vyrušené.

Kvalitatívna analýza vzoriek pomocou röntgenovej difrakcie je možná vďaka schopnosti každej kryštalickej látky tvoriť charakteristický difrakčný obraz, ktorý sa porovnáva s databázou publikovaných röntgenogramov rôznych látok. Intenzita difrakčných sŕp jednotlivých látok je úmerná ich množstvu v sledovanej vzorke, preto je možné pomocou vnútorného alebo vonkajšieho štandardu určiť aj ich kvantitatívne zastúpenie. [18] Na rozdiel od elektrónovej mikroskopie poskytuje globálne parametre, t.j. z pomerne veľkého objemu skúmaného materiálu. Príprava vzorky väčšinou nezanáša do vzorky mikroštruktúrne zmeny. [19]

Na identifikáciu a kvantifikáciu kryštalických fáz v práškových vzorkách surovín pred hydratáciou a produktov vzniknutých po hydratácii, poskytnutých na analýzu, bol použitý röntgenový difraktometer Empyrean s 2D detektorom a medenou anódou. [20] Surová malta sa dodala v pôvodnom práškovom stave, produkty hydratácie s vyššou pevnosťou bolo potrebné pomlieť na mlyne.



Obrázok 4: Difrakcia röntgenových lúčov na kryštalovej mriežke. [19]

3.2.10 Analýza na rastrovacom elektrónovom mikroskope

K analýze morfológie jednotlivých kryštalických fáz a prvkového zloženia či už vstupných surovín alebo hydratovaných produktov, bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop. Elektrónové mikroskopy majú vďaka elektromagnetickým šošovkám a elektrónom omnoho lepšie rozlišovacie schopnosti ako bežné svetelné mikroskopy. [21]

Skenovací elektrónový mikroskop sa používa na pozorovanie povrchu vzoriek. Na rozdiel od svetelného mikroskopu je jeho výsledný obraz tvorený pomocou sekundárneho signálu, t.j. odrazených elektrónov. Výsledný obraz je vo vysokom rozlíšení.

Počas skenovania v komore prístroja dochádza ku vzniku vedľajších dejov ako sú napr. katodoluminiscencia, Augerove elektróny, RTG žiarenie, ktoré tiež môžu slúžiť ako ďalšie zdroje informácií o vzorke. Pomocou nich sa dá určiť štruktúra a prvkové zloženie.

Vzorka musí byť pri meraní dokonale potretá vodivou vrstvou, napríklad uhlíkom. K pripraveným vzorkám sa pridáva kobalt ako štandard a vykoná sa na nich energetická disperzná analýza na zistenie prvkového zloženia.

Ako zdroj elektrónov slúži wolframové vlákno. Medzi katódou a anódou je urýchlené napätie 15 kV. Doba načítania spektra je približne 60 sekúnd.

3.2.11 Izotermická kalorimetria

Modulárny mikrokalorimeter pre simultánne meranie s vysoko citlivým termostatom umožňuje charakterizovať nielen tepelné zafarbenie chemických reakcií, ale poskytuje tiež informácie o procesoch sprevádzaných tepelnými zmenami. Súčasťou prístroja je kalorimeter, perfúzna cela a zostava šiestich kalorimetrov pre simultánne meranie až šiestich vzoriek pri jednom experimente.

Prístroj umožňuje pracovať v izotermickom, krokovo izotermickom alebo teplotne skenovacom režime. Výsledkom analýzy sú kvalitatívne i kvantitatívne údaje o termodynamickom chovaní vzorky. [22]

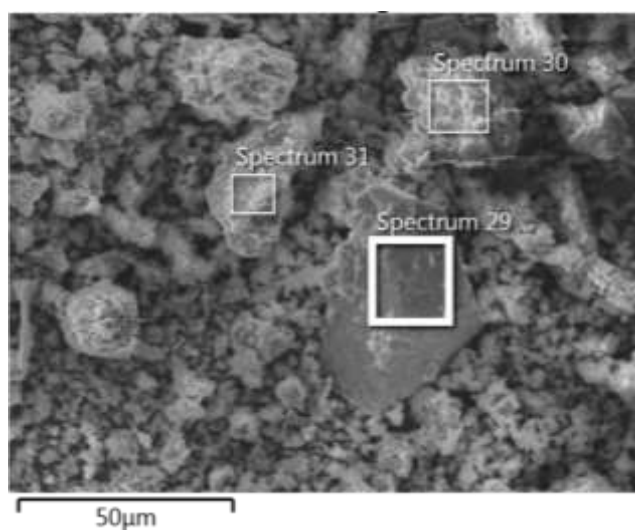
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Analýza vstupných surovín

Surovinové zmesi použité na prípravu jednotlivých spojivových mált boli analyzované na rastrovacom elektrónovom mikroskope za účelom zistenia prvkového zloženia a morfológie kryštalických fáz a na röntgenovom difraktometri pre špecifikáciu fázového zloženia vzoriek.

4.1.1 Prvkové zloženie surovín

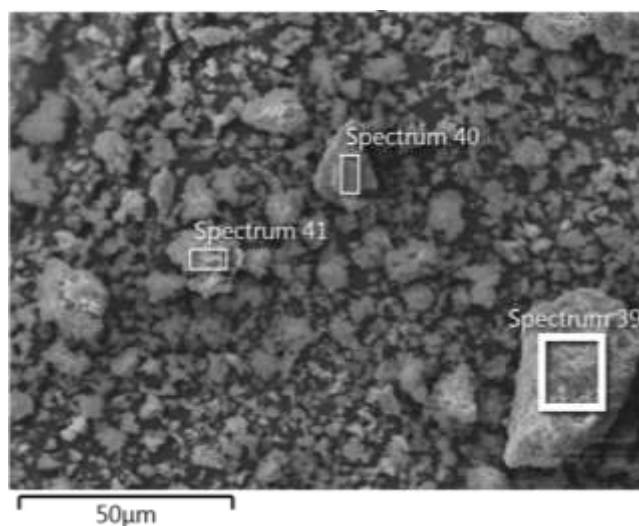
Metódou SEM - EDS bolo analyzované prvkové zloženie testovaných vzorkov. Zároveň boli zhotovené fotografie pre špecifikáciu morfológie týchto vzoriek.



Obrázok 5: Záber zo SEM mikroskopie pre Calcidur NHL-2.

Tabuľka 3: Zastúpenie jednotlivých prvkov vo vzorke Calcidur NHL-2.

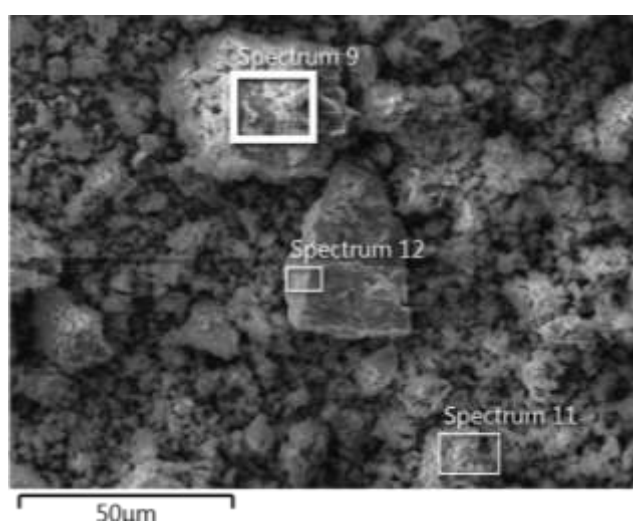
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	46.34	0.21	65.25
Na	0.13	0.05	0.12
Mg	1.30	0.04	1.21
Al	6.84	0.07	5.71
Si	15.92	0.10	12.77
K	6.59	0.08	3.80
Ca	11.70	0.10	6.58
Ti	0.68	0.06	0.32
Fe	10.50	0.16	4.24



Obrázok 6: Záber zo SEM mikroskopie pre Calcidur NHL-3,5.

Tabuľka 4: Zastúpenie jednotlivých prvkov vo vzorke Calcidur NHL-3,5.

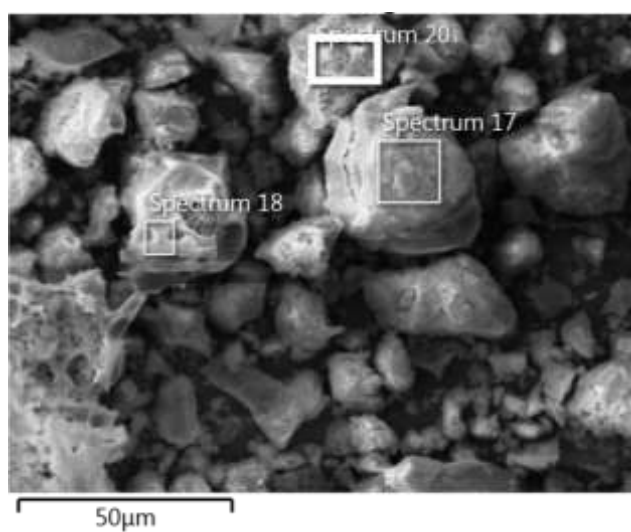
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	39.12	0.23	59.38
Mg	0.88	0.03	0.88
Al	1.01	0.03	0.91
Si	12.16	0.08	10.52
S	0.63	0.04	0.47
K	1.10	0.04	0.68
Ca	44.08	0.19	26.71
Fe	1.02	0.09	0.44



Obrázok 7: Záber zo SEM mikroskopie pre Hydradur NHL-5.

Tabuľka 5: Zastúpenie jednotlivých prvkov vo vzorke Hydradur NHL-5.

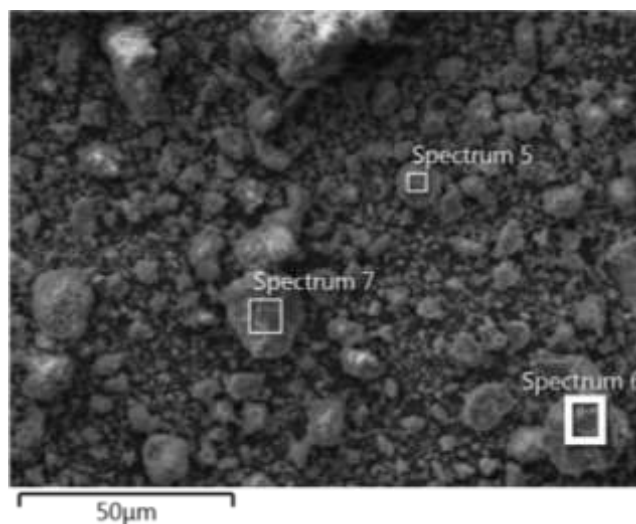
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	47.01	0.23	67.14
Na	0.09	0.04	0.09
Mg	1.23	0.04	1.16
Al	2.82	0.05	2.39
Si	6.06	0.06	4.93
S	0.26	0.04	0.18
K	0.81	0.04	0.48
Ca	40.76	0.19	23.24
Fe	0.96	0.09	0.39



Obrázok 8: Záber zo SEM mikroskopie pre Tras.

Tabuľka 6: Zastúpenie jednotlivých prvkov vo vzorke Tras.

Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	49.79	0.20	65.42
Na	1.71	0.05	1.56
Mg	0.37	0.03	0.32
Al	10.63	0.07	8.28
Si	24.03	0.12	17.99
K	6.19	0.07	3.33
Ca	2.40	0.06	1.26
Ti	0.35	0.05	0.15
Mn	0.30	0.07	0.11
Fe	3.82	0.11	1.44
Cu	0.15	0.12	0.05
Zn	0.26	0.14	0.08



Obrázok 9: Záber zo SEM mikroskopie pre Románsky cement.

Tabuľka 7: Zastúpenie jednotlivých prvkov vo vzorke Románsky cement.

Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	48.23	0.20	68.09
Na	0.05	0.04	0.05
Mg	1.55	0.04	1.44
Al	2.95	0.04	2.47
Si	6.08	0.05	4.89
S	0.23	0.04	0.16
K	0.15	0.03	0.09
Ca	39.70	0.17	22.37
Fe	1.06	0.08	0.43

Hlavnými prvkami, ktoré tvoria zloženie surových vzoriek sú kyslík, vápnik a kremík. V prípade trasu je to aj hliník a v menšej miere aj draslík.

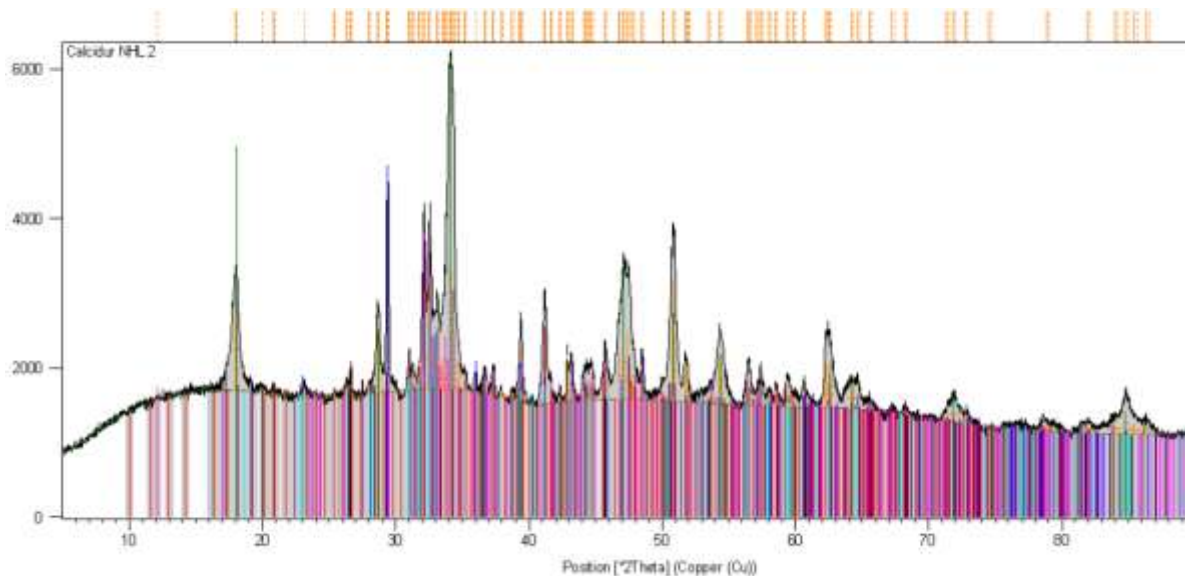
4.1.2 Fázové zloženie surovín

Vzorky boli v práškovej forme zmerané na röntgenovom difraktometri. Na základe polohy píkovo bolo určené ich kvalitatívne fázové zloženie a na základe ich intenzity bolo možné odhadnúť semikvantitu jednotlivých zložiek.

Tabuľka 8: Zloženie vstupných surovín

Calcidur NHL-2		Calcidur NHL-3,5		Hydradur NHL-5		Tras		Románsky cement	
Ca(CO ₃)	14%	Ca(OH) ₂	28%	Ca(OH) ₂	24%	Na(AlSi ₂ O ₆) (H ₂ O)	32%	Ca ₂ (SiO ₄)	46%
Ca(OH) ₂	19%	CaCO ₃	10%	CaCO ₃	9%	SiO ₂	35%	Ca(CO ₃)	20%
Ca ₂ (SiO ₄)	41%	Ca ₂ (SiO ₄)	36%	Ca ₂ (SiO ₄)	44%	muskovit	11%	Ca(OH) ₂	2%
SiO ₂	2%	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	7%	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	9%	Ca(CO ₃)	2%	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	3%
Ca ₂ (SiO ₄)	11%	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	4%	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	4%	KS ₃ AlO ₈	5%	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (CO ₃)	6%
Ca ₂ ((Fe ₁₋₆₃ Al ₀₋₃₇)O ₅)	4%	Ca ₂ (Al ₀₋₉₂ Mg ₀₋₀₈)(Al ₀₋₉₂ Si ₁₋₀₈)O ₇	3%	Ca ₂ (Al ₀₋₄₆ Mg ₀₋₅₄)(Al ₀₋₂₃ Si ₀₋₇₇) ₂ O ₇	2%	Fe ₃ O ₄	1%	SiO ₂	3%
Ca ₂ (Al ₀₋₉₂ Mg ₀₋₀₈)(Al ₀₋₉₂ Si ₁₋₀₈)O ₇	2%	Ca ₂ (SiO ₄)	12%	Ca ₂ (SiO ₄)	8%	(Na ₀₋₉₈ Ca ₀₋₀₂)(Al ₁₋₀₂ Si ₂₋₉₈ O ₈)	9%	CaO	1%
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	3%					K ₄₋₁₆ Al ₃₋₈ Si ₈₋₂₀ O ₂₄ (H ₂ O) ₇₋₂₃	1%	Ca ₂ FeAlO ₅	3%
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	4%					K ₁₁₋₅ (Al ₁₁₋₅ Si ₂₀₋₅ O ₆₄)(H ₂ O) ₁₅₋₅₂	4%	Ca ₂ (SiO ₄)	10%
								Ca ₂ (Al ₀₋₉₂ Mg ₀₋₀₈)(Al ₀₋₉₂ Si ₁₋₀₈)O ₇	3%
								Ca(SO ₄)	2%

V prípade vzoriek Calcidur NHL-2, Calcidur NHL-3,5 a Hydradur NHL-5 sú hlavnými zložkami kalcit, portlandit a dicalciumsilikát, ktorý je zodpovedný za charakteristické hydraulické vlastnosti týchto spojív. Tras obsahuje hlavne oxid kremičitý a analcím, pričom obsah kalcitu je oproti ostatným vzorkám malý. Románsky cement tvorí hlavne dicalciumsilikát a kalcit, portlandit je tu obsiahnutý len v malej miere.

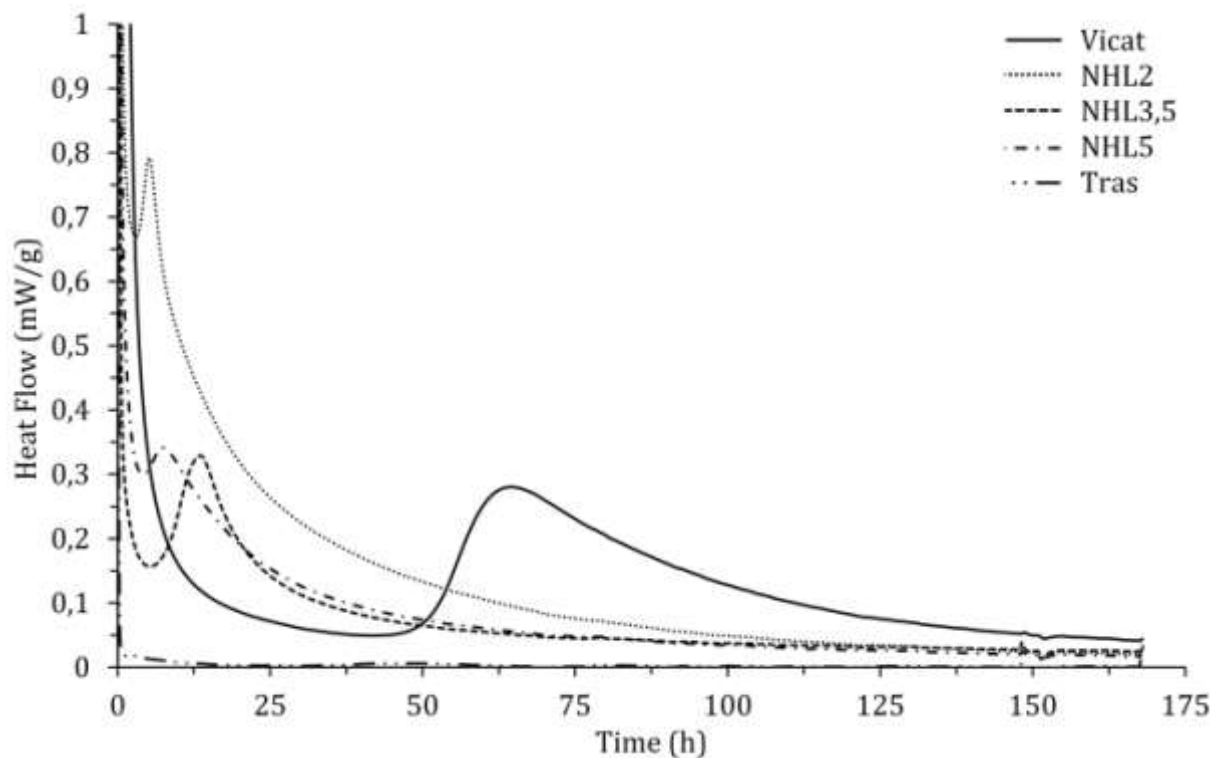


Obrázok 10: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Calcidur NHL-2.

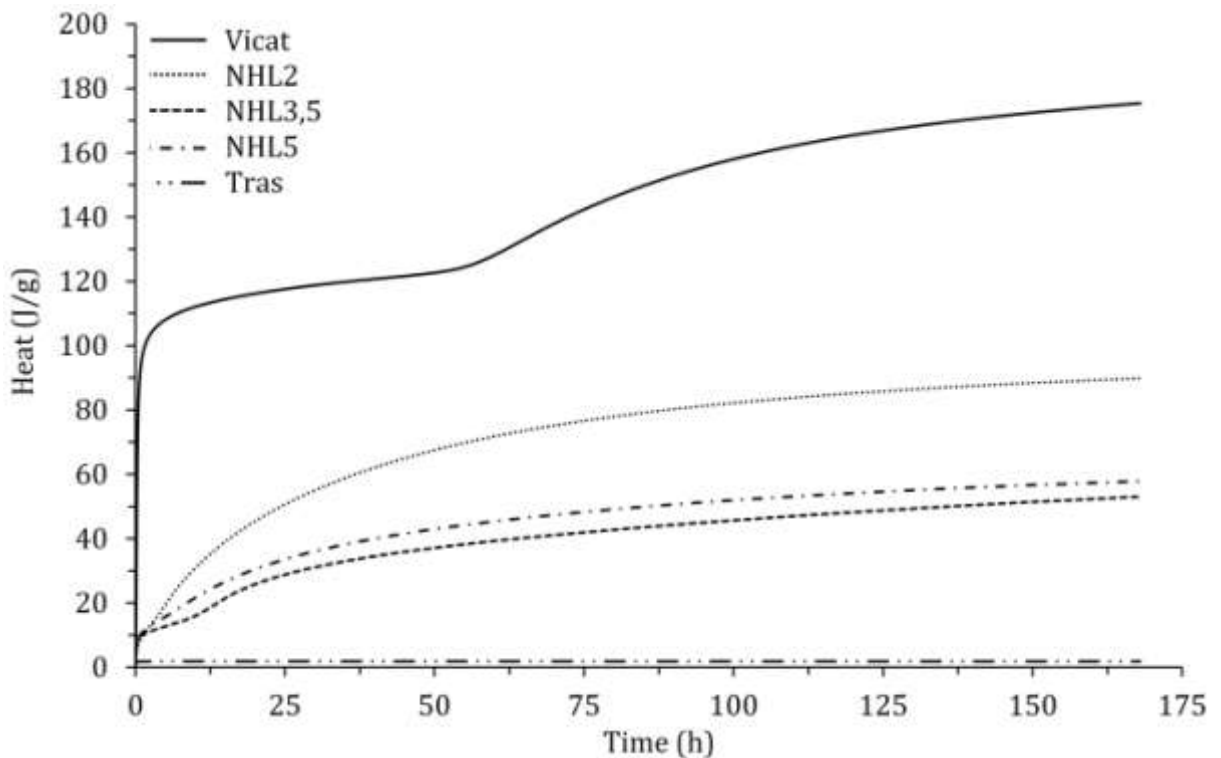
Grafické záznamy z röntgenovej analýzy vstupných surovín pre ostatné vzorky sa nachádzajú v prílohe.

4.1.3 Izotermická analýza

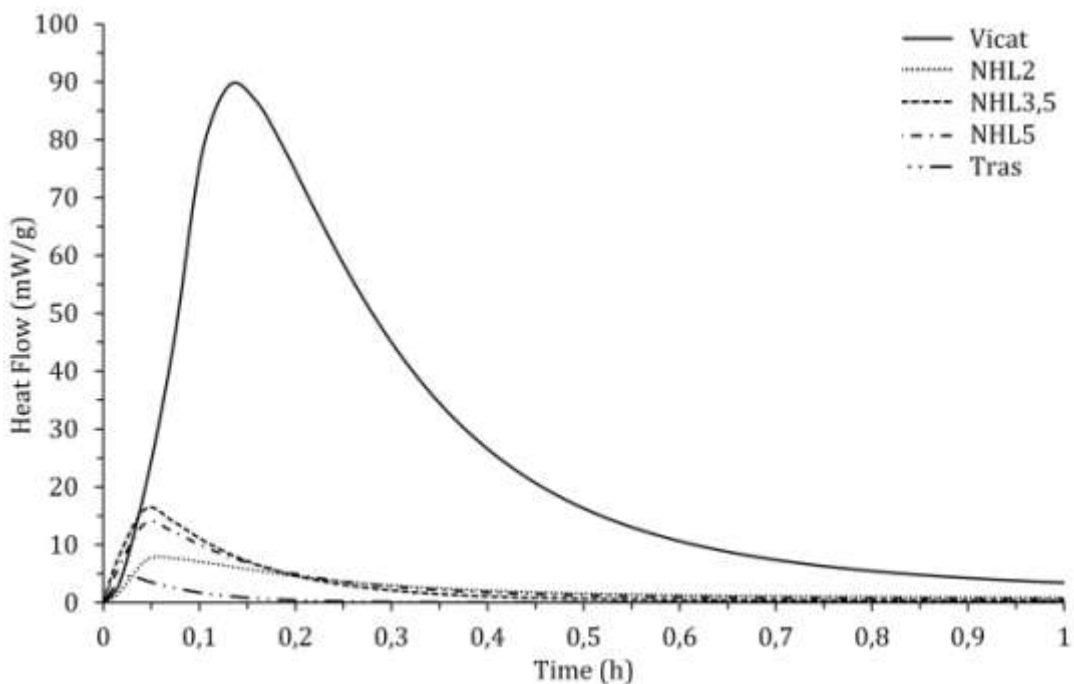
Výstupom z kalorimetrickej analýzy vstupných surovín bolo grafické zobrazenie tepelnej hydratácie jednotlivých vápenných mált.



Obrázok 11: Tok tepla pri hydratácii vzoriek v [mW/g] v závislosti od času.



Obrázok 12: Tok tepla pri hydratácii vzoriek v [J/g] v závislosti od času.



Obrázok 13: Tok tepla pri hydratácii vzoriek v [mW/g] v závislosti od času.

Z jednotlivých grafov je zrejmé, že najväčšie teplo pri hydratácii uvoľnila vzorka Románskeho cementu Vicat. Intenzita nameraných signálov poukazuje na jeho rýchlu hydratáciu a reaktivitu. Sálanie tepla bolo citel'né aj pri miešaní tejto zmesi s vodou pri príprave skúšobných telies. V určitých reštaurátorských aplikáciách by to mohlo byť

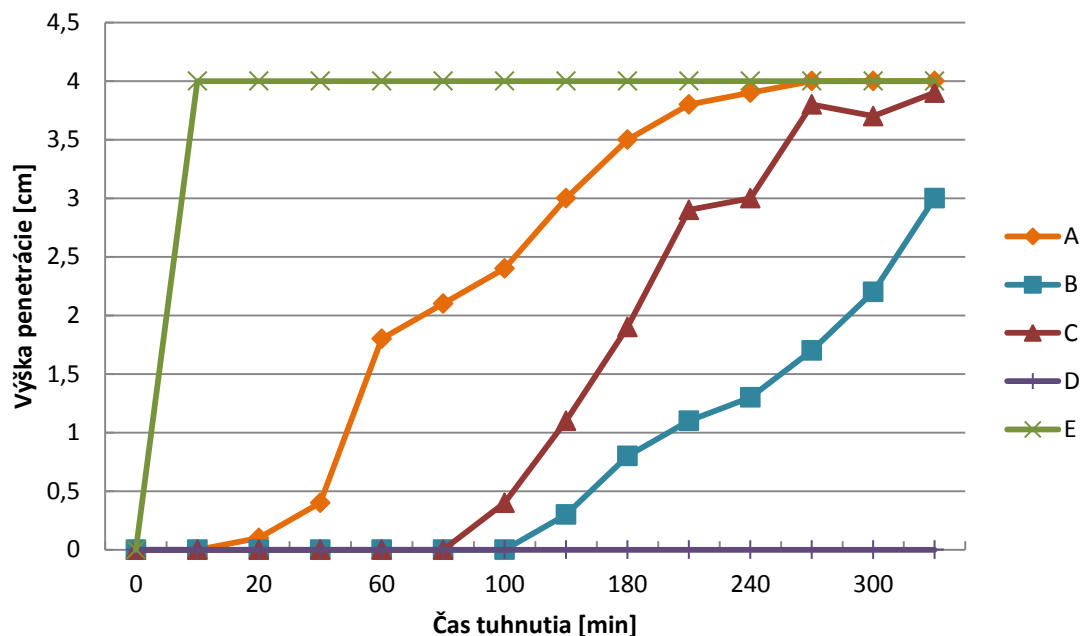
nežiaduce, pretože veľké množstvo uvoľneného tepla v tuhnúcej malte môže mať negatívny vplyv na jej trvanlivosť.

Vzorky Calcidur NHL-2, Calcidur NHL-3,5 a Hydradur NHL-5 vykazovali oproti Románskemu cementu značne menšie hodnoty hydratačného tepla, čo sa dá pripísať rozdielnemu zloženiu a teda aj odlišnému priebehu reakcie.

Teplu uvoľnené pri hydratácii trasu môžeme považovať za prakticky nulové. Výsledky tejto analýzy poukazujú na veľmi slabé, resp. žiadne hydraulické vlastnosti Trasu.

4.2 Doba tuhnutia

Doba tuhnutia významným spôsobom poukazuje na vlastnosti hydratovanej zmesi a ovplyvňuje používanie takýchto mált v praxi. Výška kašového koláča vo Vicatovom prstenci bola 4 cm. Namerané hodnoty predstavujú vzdialenosť od podložnej doštičky, do akej sa pri spustení dostala penetračná ihla.



Obrázok 14: Grafická závislosť výšky penetrácie maltovej kaše od času.

A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Trasu, E – Románsky cement.

Z nameraných výsledkov je zrejmé, že najrýchlejšie tuhol Románsky cement, ktorý už po niekoľkých minútach dosiahol takú pevnosť, že ho nebolo možné ihlou penetrovať. Jeho reakcia hydratácie prebieha veľmi rýchlo a za uvoľňovania tepla.

U vzoriek Calcidur NHL-2, Calcidur NHL-3,5 a Hydradur NHL-5 prebiehalo tuhnutie postupne. Calcidur NHL-2 začal tuhnúť po približne pol hodine a koniec tuhnutia nastal po štyroch hodinách. Hydradur NHL-5 ukončil tuhnutie po 5,5 hodinách, no Calcidur NHL-3,5 v tomto čase ešte prepustil ihlu do výšky 3 cm nad podložnou doštičkou. Meranie však bolo napriek tomu ukončené.

U Trasu bola doba tuhnutia prakticky nemerateľná, keďže aj po niekoľkých hodinách sa ihla Vicatovho prístroja stále dostala cez maltovú kašu až k podložnej doštičke. To je

spôsobené tým, že výsledkom zamiešania tejto zmesi s vodou nie je produkt hydratačnej reakcie.

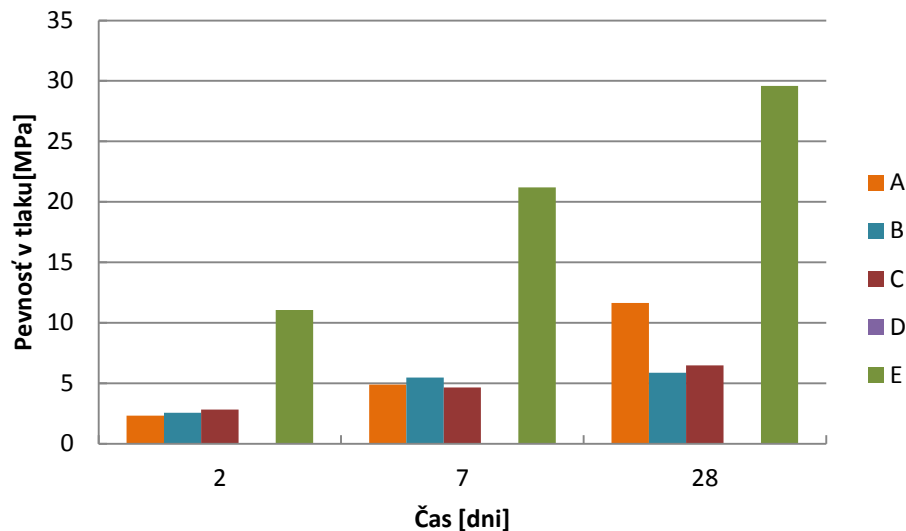
Z grafického znázornenia tuhnutia jednotlivých vzoriek zmesí v čase možno pozorovať istú podobnosť tvaru kriviek s výstupom z izotermickej analýzy. Hydratačné teplo úzko súvisí s rýchlosťou hydratačnej reakcie danej vápennej malty a jej dobou tuhnutia.

4.3 Skúšky mechanických vlastností vápenných mált

Pre praktické použitie vápenných mált sú mechanické vlastnosti jednými z najdôležitejších ukazovateľov kvality a využiteľnosti. Preto aj výsledky získané z týchto testov sú pre účely tejto práce najviac relevantné.

4.3.1 Pevnosť v tlaku

Skúšky pevností v tlaku pre jednotlivé skúšobné telesá boli vykonávané po 2, 7 a 28 dňoch od hydratácie. S časom bolo možné sledovať ich meniacu sa pevnosť v tlaku, ktorá sa postupne zvyšuje. Všetky vzorky dosiahli po 28 dňoch minimálne takú pevnosť, ako je uvedená a garantovaná výrobcom.



Obrázok 15: Pevnosť v tlaku jednotlivých vzoriek v určených časových intervaloch.

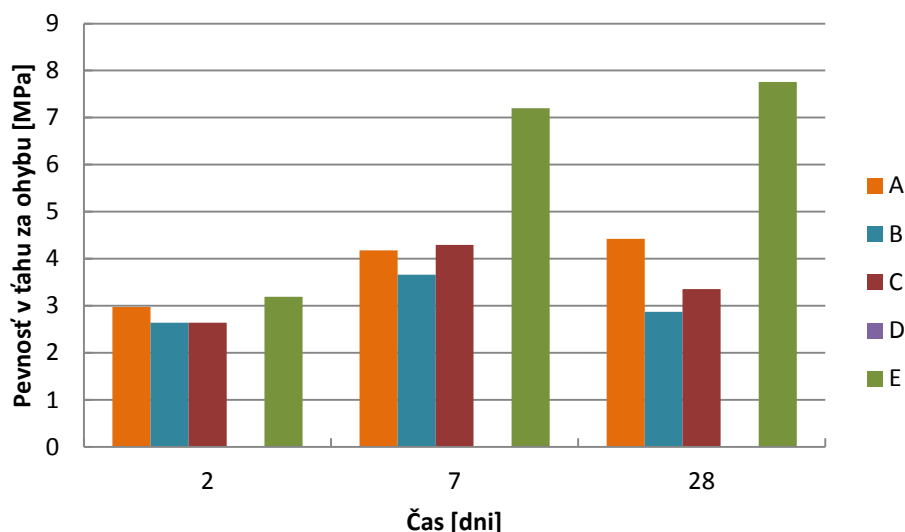
A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

Najvyššia pevnosť v tlaku, už po dvoch dňoch niekoľkonásobne väčšia ako u ostatných vzoriek, bola dosiahnutá u Románskeho cementu. Postupný vývoj pevnosti je spôsobený neustále prebiehajúcimi reakciami, ktorých produkty dodávajú hydratovanej zmesi požadované vlastnosti. Tieto reakcie nie sú nikdy úplne ukončené, mení sa len ich kinetika.

Aj v prípade pozorovania pevností sa dá sledovať postupnosť radu vlastností od najpevnejšieho Románskeho cementu cez Calcidur NHL-2, Hydradur NHL-5, Calcidur NHL-3,5 až po Tras s nemerateľnými hodnotami pevnosti v tlaku. Potvrďuje sa teda súvislosť s tokom tepla pri hydratácii a s dobou tuhnutia.

4.3.2 Pevnosť v ťahu za ohybu

Všeobecne sa dá konštatovať, že pevnosť v ťahu za ohybu u všetkých testovaných telies bola nižšia než ich pevnosť v tlaku.



Obrázok 16: Pevnosť v ťahu za ohybu jednotlivých vzoriek v určených časových intervaloch. A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

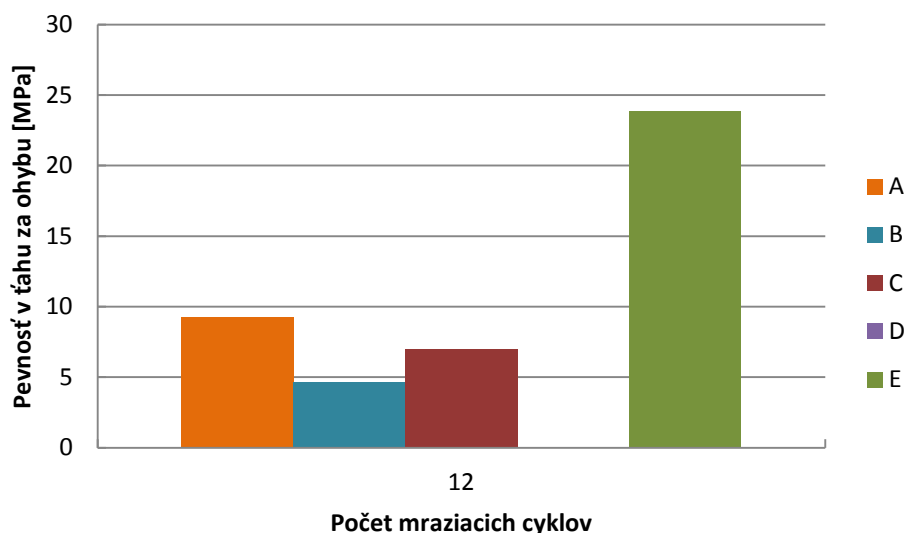
Pomerne nízke pevnosti testovaných telies v ťahu za ohybu nasvedčujú tomu, že tieto materiály nie sú ideálne na aplikácie, kde by boli vystavené takémuto typu záťaže. Opäť sa potvrdzuje rad vlastností, ktoré od najvyšších hodnôt pre Románsky cement klesajú tak ako pri meraní pevností v tlaku až po Tras.

4.3.3 Odolnosť voči mrazu

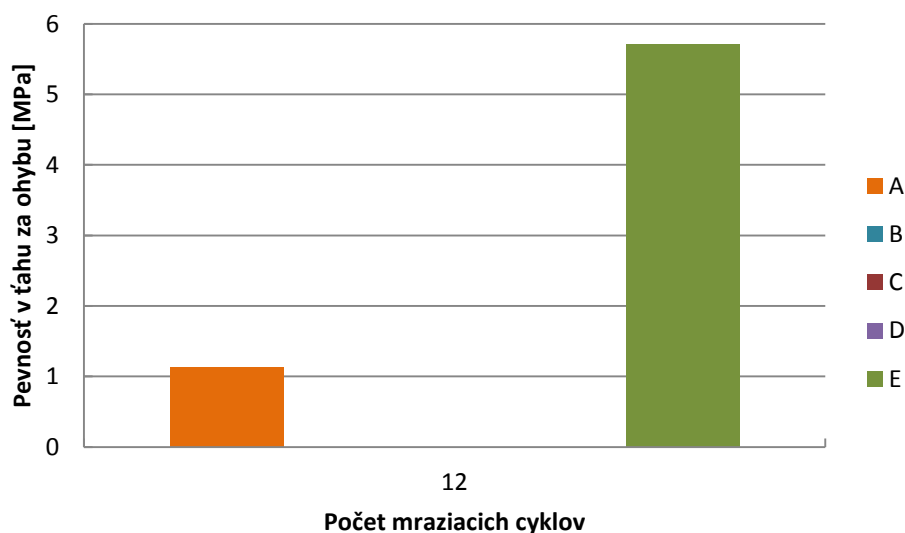
Mrazuvzdornosť je taktiež významnou kvalitou vápenných mált, obzvlášť tých, ktoré sú používané na exteriérové omietky. Cyklická zmena teplôt za prítomnosti vlhkosti môže významne skrátiť životnosť takýchto stavebných materiálov.

Skúšky mrazuvzdornosti boli prevedené iba orientačne, nie podľa normového predpisu.

Telesá, ktoré boli cyklicky zmrazované a rozmrazované v igelitovom vrecku len za prítomnosti vlastnej vlhkosti, mali po 12 cykloch lepšiu pevnosť, štruktúru a vizuálne sa iba málo líšili od pôvodného stavu. Ich pevnosti v ťahu za ohybu však boli pomerne nízke, v niektorých prípadoch nulové.

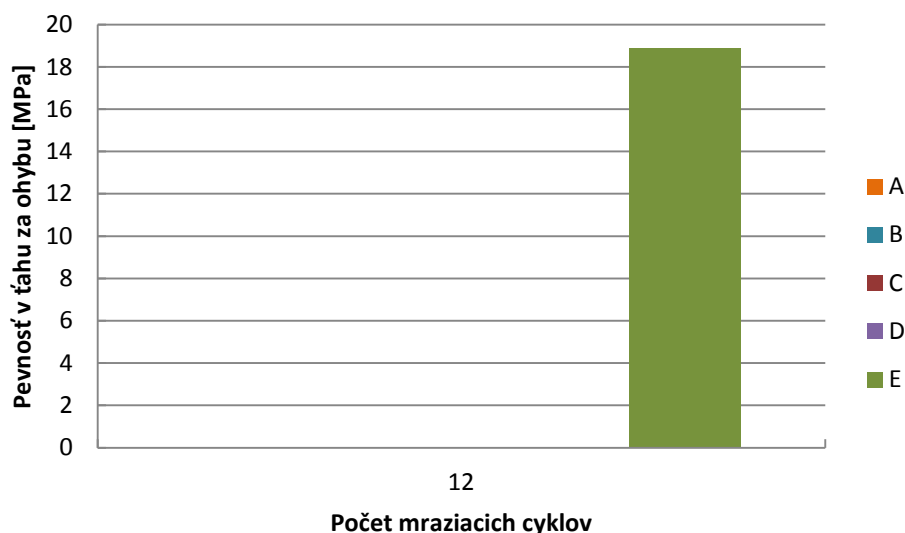


Obrázok 17: Pevnosť v tlaku vzoriek uskladnených vo vrečku po 12 mraziacich cykloch. A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

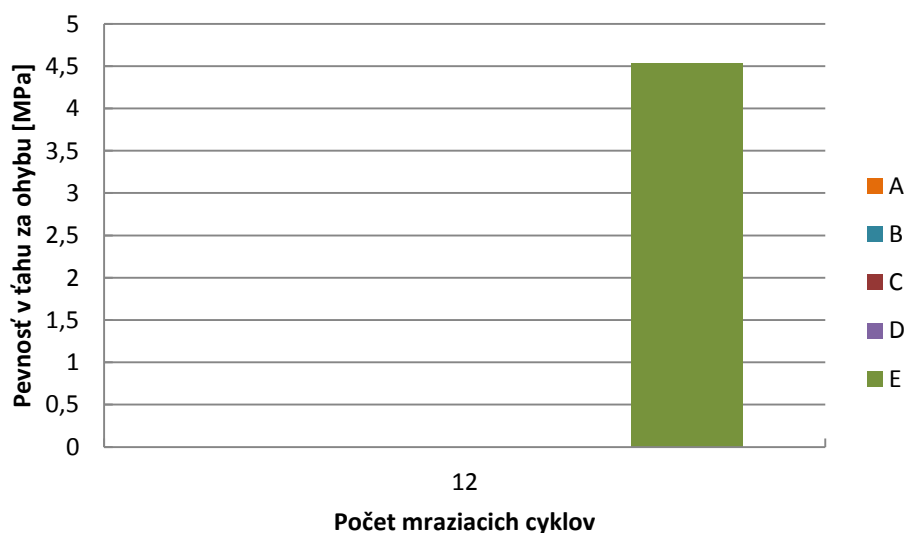


Obrázok 18: Pevnosť v tahu za ohybu vzoriek uskladnených vo vrečku po 12 mraziacich cykloch. A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

Na umiestnenie do nádoby s vodou boli vybrané dva skúšobné tramičky z každej vzorky. Takmer okamžite po vložení do vody sa však rozpadli telesá vzorky Tras. Ostatné tramičky, ktoré podliehali zmrazovacím cyklom vo vode, mali po 12 cykloch už na pohľad výrazne zmenenú štruktúru a vlastnosti. Okrem Románskeho cementu, ktorý sa vizuálne nezmenil, zvyšné vzorky nemali dostatočnú pevnosť na to, aby sa s nimi dalo manipulovať a merať mechanické zaťaženie.



Obrázok 19: Pevnosť v tlaku vzoriek uskladnených vo vode po 12 mraziacich cykloch. A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.



Obrázok 20: Pevnosť v ťahu za ohybu vzoriek uskladnených vo vode po 12 mraziacich cykloch. A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

Skúšobné telesá zmrazované v nádobe s vodou boli narušené v omnoho väčšej miere ako tie, ktoré boli uskladnené len v igelitovom vrecku. Hlavným dôvodom je schopnosť týchto materiálov nasať do svojich pórov vodu, ktorá však následne zmrazením, a teda zmenou skupenstva na tuhé, mení svoj objem. Dochádza k nepriaznivým zmenám v štruktúre materiálu trámiku, ktoré majú za následok stratu pevnosti, až rozpad. Pri suchých telesách nie je dodaná ďalšia vlhkosť, preto je vplyv objemovej rozťažnosti ľadu značne redukovaný.

4.4 Obsah voľného vápna

Titraciou jednotlivých vzoriek podľa postupu uvedeného v experimentálnej časti sme dostali kvantitatívny výsledok v podobe hmotnostného percenta voľného vápna v 10 g vzorky, t.j. obsah alkalických látok CaO a Ca(OH)₂. Presné hmotnosti navážených vzoriek a objemy spotrebovanej HCl sú spolu s výsledným hmotnostným percentom uvedené v tabuľke 9.

Tabuľka 9: Hmotnosti návažiek, objem kyseliny a percento voľného vápna vo vzorkách
A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

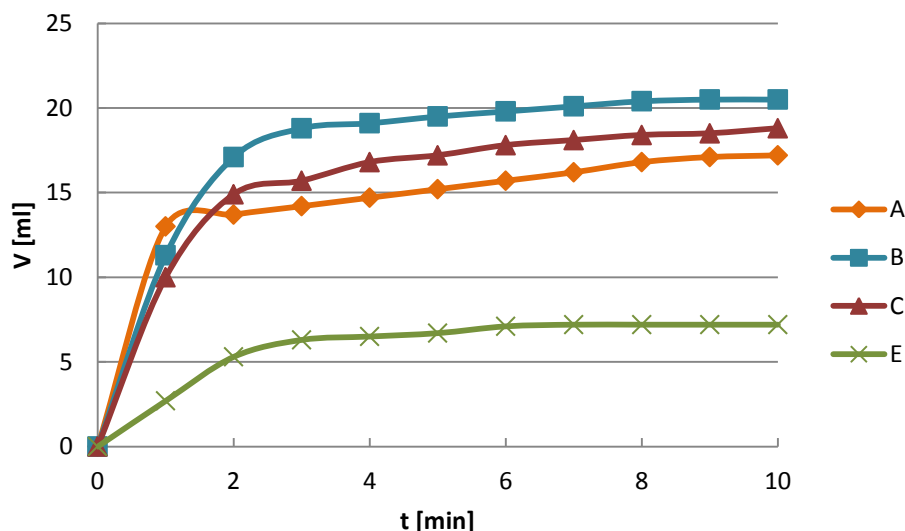
	m [g]	V [ml]	w(CaO) [%]
A	10,0177	47,8	13,38
B	10,0306	52,9	14,79
C	10,0058	53,8	15,08
D	10,0128	0,2	0,06
E	10,0286	0,2	0,06

Najvyšší podiel voľného vápna vo vzorke bol zistený vo vzorke Hydradur NHL-5, ďalej Calcidur NHL-3,5, Calcidur NHL-2 a rovnako malé percento vo vzorkách Románsky cement a Tras.

4.4.1 Reaktivita

Graf závislosti objemu titračného činidla na čase dáva predstavu o reaktivite vápna. Titráciou vápna reagujúceho vo vode v intervale jednej minúty sa získala krivka reaktivity pre dané vápno.

Vzhľadom na nízky obsah voľného vápna a slabé mechanické vlastnosti Trasu bola vzorka D z tohto testovania vylúčená.



Obrázok 21: Krivky reaktivity pre jednotlivé vzorky vápen.

A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

Po porovnaní s tvarmi typických kriviek reaktivity (vid'. Obrázok 3) môžeme určiť druh vápna; či sa jedná o vápno mäkké, stredne pálené alebo prepálené. V prípade vzoriek A, B a C sa zdá, že ide o vápno mäkké, pričom reaktivita vzorky E, čiže Románskeho cementu, poukazuje skôr na vápno prepálené.

4.4.2 Strata žiháním

Zmena hmotnosti vplyvom žihania vysokými teplotami v oxidačnom prostredí je spôsobená prítomnosťou oxidov vo vzorke. Podľa postupu uvedeného v podkapitole 3.2.7 boli pre každú vzorku vykonané dva pokusy, výsledky ktorých boli priemerované.

Tabuľka 10: Navážené hmotnosti a vypočítané straty jednotlivých vzoriek.

A – Calcidur NHL-2, B – Calcidur NHL-3,5, C – Hydradur NHL-5, D – Tras, E – Románsky cement.

	m1	m2	ROZDIEL	STRATA [%]	PRIEM. STRATA [%]
A	1,0021	1,0021	0,1406	14,0305	14,11
	1,0070	1,0070	0,1429	14,1907	
B	1,0028	1,0028	0,1662	16,5736	16,54
	1,0018	1,0018	0,1653	16,5003	
C	1,0043	1,0043	0,1492	14,8561	14,99
	1,0029	1,0029	0,1516	15,1162	
D	1,0021	1,0021	0,0977	9,7495	9,71
	1,0031	1,0031	0,097	9,6700	
E	1,0027	1,0027	0,1149	11,4591	11,64
	1,0008	1,0008	0,1184	11,8305	

Najviac hmotnosti stratila vzorka B, čiže Calcidur NHL-3,5 ktorá podľa röntgenovej difrakčnej analýzy obsahuje spomedzi všetkých sledovaných vzoriek najväčší podiel portlanditu, ale okrem toho aj larnit, kalcit a kalcio-olivín.

V rade klesajúceho obsahu portlanditu a zároveň menšej straty hmotnosti nasleduje Hydradur NHL-5, no s vyšším obsahom larnitu. Priemernou stratou je hneď za ním Calcidur NHL-2 taktiež s vysokým obsahom larnitu, no aj kalcitu a kalcio-olivínu.

Dalo by sa konštatovať, že portlandit v týchto vzorkách v najväčšej miere ovplyvňuje stratu na hmotnosti spôsobenú žiháním.

Románsky cement obsahuje spomedzi všetkých vzoriek najväčší podiel larnitu, kalcitu a taktiež kalcio-olivínu. Portlandit je zastúpený len vo veľmi malom množstve, čo malo zrejme za následok znížené percento hmotnostnej straty oproti predchádzajúcim vzorkám. Naproti tomu obsahuje 1 % oxidu vápenatého.

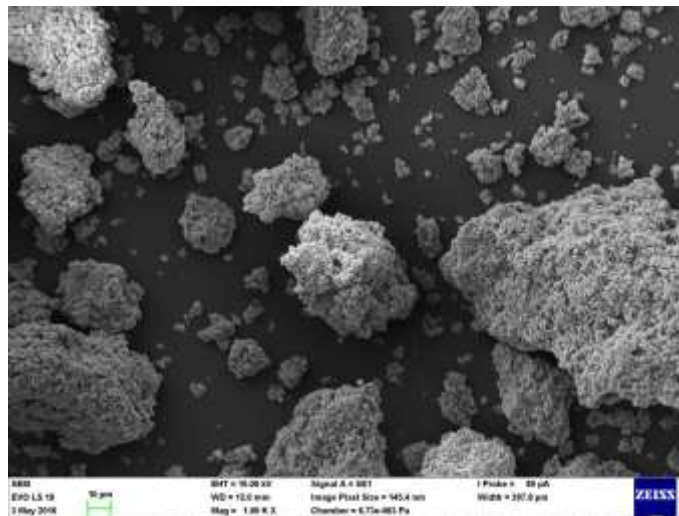
Najmenšia strata hmotnosti bola pozorovaná u Trasu, kde pri XRD analýze surovín nebola zistená prítomnosť portlanditu, ale rôznych hydrátov ako napr. analcím, muskovit, chabazit, merlinoit a malý podiel kalcitu. Došlo aj k zmene farby žihanej vzorky, a to zo svetlohnedej na tehlovočervenú. To môže byť spôsobené prítomnosťou 1 % magnetitu, ktorá bola zistená pri röntgenovej analýze vstupných surovín.

4.5 Analýza hydratovaných produktov

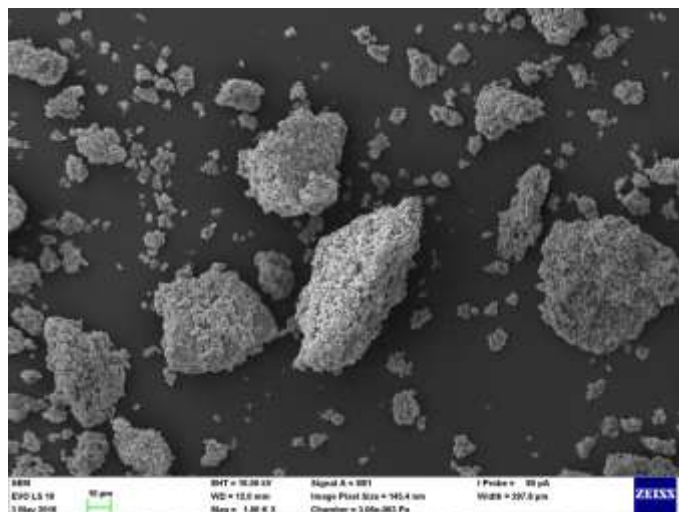
Po hydratácii surovín príslušným množstvom vody podľa vodného súčiniteľa uvedeného v Tabuľke 2 sa po 28 dňoch pristúpilo k ďalšej fáze analýzy. Vzorky v podobe prášku, ktoré sa získali pomletím zvyškov skúšobných telies po testoch pevnosti, boli znova skúmané za účelom zistenia kvalitatívneho, kvantitatívneho zloženia a morfológie.

4.5.1 Morfológia hydratovaných produktov

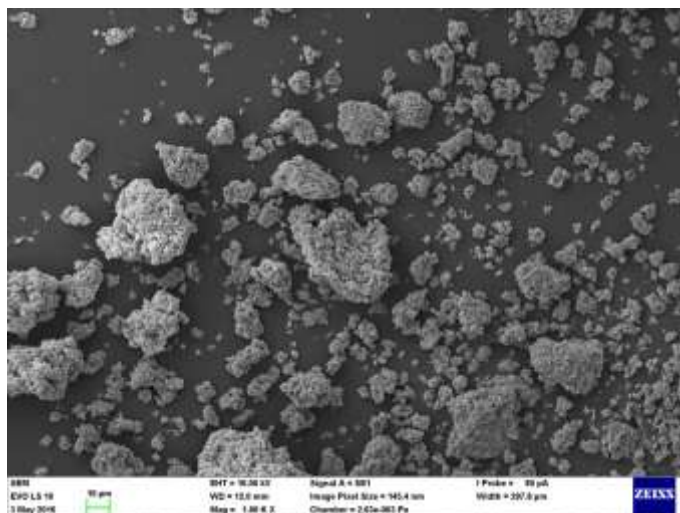
Hydratované zmesi boli analyzované na rastrovacom elektrónovom mikroskope za účelom vyhotovenia fotografických snímok, ktoré by priblížili morfológickú štruktúru produktov po hydratácii.



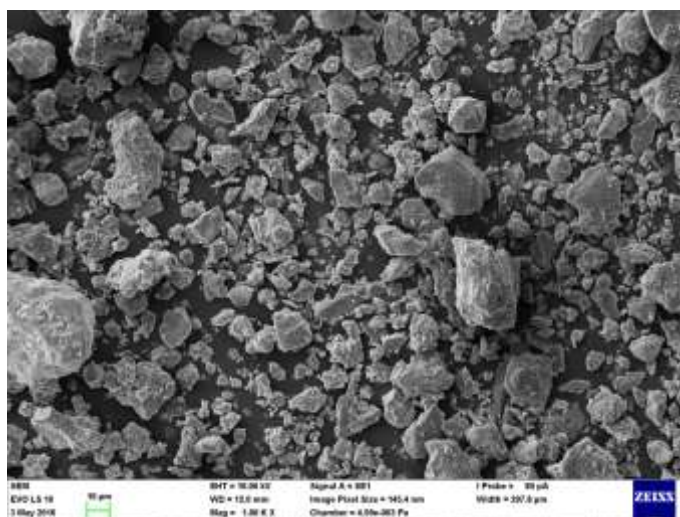
Obrázok 22: Snímok hydratovaného produktu vzorky Calcidur NHL-2 v zväčšení 1000 x po 28 dňoch od hydratácie.



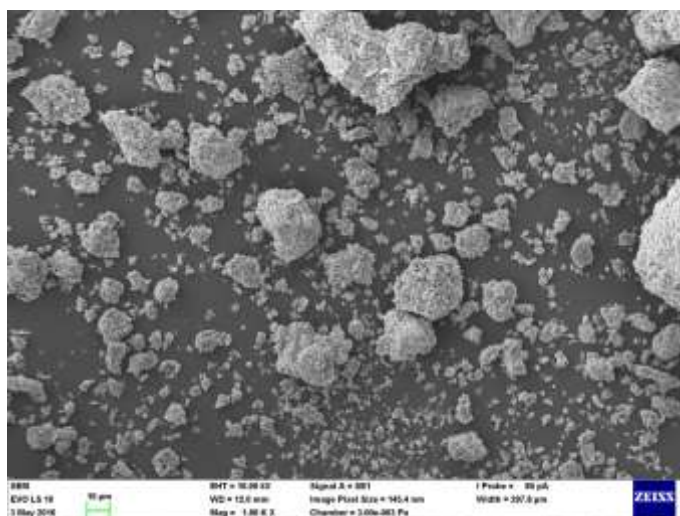
Obrázok 23: Snímok hydratovaného produktu vzorky Calcidur NHL-3,5 v zväčšení 1000 x po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 24: Snímok hydratovaného produktu vzorky Hydradur NHL-5 v zväčšení 1000 x po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 25: Snímok hydratovaného produktu vzorky Tras v zväčšení 1000 x po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 26: Snímok hydratovaného produktu vzorky Románsky cement v zväčšení 1000 x po 28 dňoch od hydratácie.

Na jednotlivých snímkach sú pozorovateľné zmeny na povrchu jednotlivých kryštálov, ktoré vznikli v dôsledku reakcií prebiehajúcich po hydratácii. Výnimkou je vzorka Trasu, kde k takejto premene nedošlo, čo je viditeľné aj z Obrázku 25.

4.5.2 Fázové zloženie hydratovaných produktov

Po hydratácii surových vápenných mált vodou došlo v systéme k chemickým reakciám a fázovým zmenám. Preto bola znova vykonaná röntgenová analýza, aby sa zistil nový stav po 28 dňoch od hydratácie a vyhotovenia skúšobných telies.

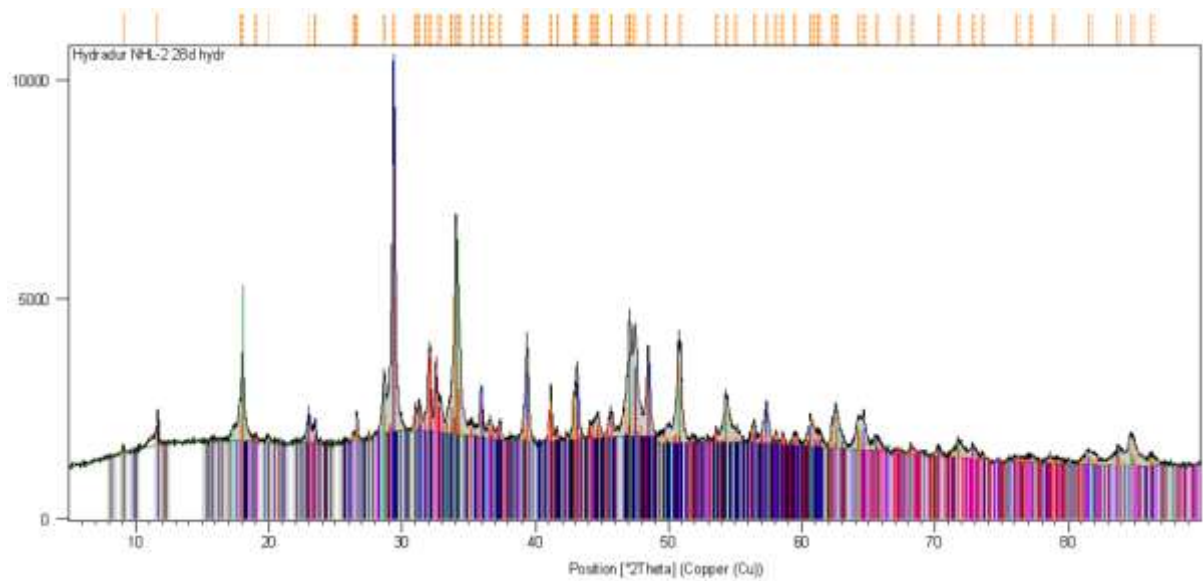
Tabuľka 11: Zloženie zmesi 28 dní od hydratácie.

Calcidur NHL-2		Calcidur NHL-3,5		Hydradur NHL-5		Tras		Románsky cement	
Ca(CO ₃)	32%	Ca(OH) ₂	18%	Ca(OH) ₂	17%	Na(AlSi ₂ O ₆)(H ₂ O)	30%	Ca ₂ (SiO ₄)	0%
Ca(OH) ₂	17%	CaCO ₃	44%	CaCO ₃	44%	SiO ₂	35%	Ca(CO ₃)	0%
Ca ₂ (SiO ₄)	30%	Ca ₂ (SiO ₄)	16%	Ca ₂ (SiO ₄)	19%	muskovit	12%	Ca(OH) ₂	0%
SiO ₂	2%	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	5%	Ca ₃ AlO ₆ (H ₂ O) ₆	1%	Ca(CO ₃)	4%	ettringit	0%
Ca ₂ (SiO ₄)	4%	ettringit	3%	Ca ₂ (Fe ₂ O ₅)	2%	KS ₃ AlO ₈	5%	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (CO ₃)	0%
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅)	3%	Ca ₂ (Al _{0.92} Mg _{0.08})(Al _{0.92} Si _{1.08} O ₇)	3%	Ca ₂ (Al _{0.46} Mg _{0.54})(Al _{0.46} Si _{1.54} O ₇)	5%	Fe ₃ O ₄	1%	SiO ₂	0%
Ca ₃ Al ₂ (O ₄ H ₄) ₃	2%	Ca ₂ (SiO ₄)	3%	Ca ₂ (SiO ₄)	2%	KS ₃ AlO ₈	5%	Ca ₂ (SiO ₄)	0%
Ca ₂ (Al _{0.65} Mg _{0.35})(Al _{0.65} Si _{1.35} O ₇)	3%	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	5%	ettringit	2%	Na(AlSi ₃ O ₈)	6%	Ca ₂ (Al _{0.92} Mg _{0.08})(Al _{0.92} Si _{1.08} O ₇)	0%
ettringit	2%	Ca ₂ FEAlO ₅	2%	SiO ₂	3%	K _{11.5} (Al _{11.5} Si _{20.5} O ₆₄)(H ₂ O) _{15.52}	5%		
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	5%	SiO ₂	2%	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	6%	K _{0.32} 8Na _{0.216} Ca _{0.21} (AlSi ₂ O ₆)(H ₂ O) _{2.604}	1%		

Všeobecne sa dá konštatovať, že v prípade vzoriek Calcidur NHL-2, Calcidur NHL-3,5 a Hydradur NHL-5 došlo počas 28 dní od hydratácie surovej zmesi k úbytku portlanditu a larnitu. Naopak, zvýšil sa obsah kalcitu, čo je práve následkom chemických reakcií a fázových zmien dodávajúcich produktu pevnosť.

Pridanie vody ku vzorke Trasu nemalo veľký vplyv na zmenu jeho fázového zloženia, keďže hydratačná reakcia v tomto prípade neprebela.

Vo vzorke hydratovaného Románskeho cementu neboli detegované žiadne z pôvodných zistených látok.



Obrázok 27: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Calcidur NHL-2 po 28 dňoch od hydratácie.

Grafické záznamy z röntgenovej analýzy po 28 dňoch od hydratácie pre ostatné vzorky sa nachádzajú v prílohe.

5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo otestovať rôzne mechanické a chemické vlastnosti niekoľkých druhov bežne komerčne dostupných vápenných mált, ktoré sú používané alebo majú potenciál sa používať v oblasti reštaurovania, zachovávanía a obnovy historických budov a objektov, a zhodnotiť ich podľa ich kvality.

Najvýraznejšie výsledky v testoch mechanického správania dosiahol Románsky cement Vicat, ktorý je vďaka svojmu zloženiu hydraulicitou na hrane medzi cementom a vápnom. Odolnosť a vysoké pevnosti nadobúdal už krátko po hydratácii. Takisto najlepšie odolával zmrazovaniu a rozmrazovaniu v cykloch aj vo vodnom prostredí, čo by ho predurčovalo ako vhodný materiál na použitie v exteriéri. Jeho doba tuhnutia však bola veľmi krátka a manipulácia s väčším objemom zarobenej hmoty by bola obzvlášť problematická. Pri jeho hydratácii sa taktiež uvoľňovalo značné množstvo tepla. Dobu spracovateľnosti, resp. oddialenie počiatku tuhnutia by bolo možné ovplyvniť prídavkom plastifikátoru, alebo kameniva s vhodnou granulometriou.

Najmenej zaujímavý z pohľadu tejto práce bol Tras. Ten nespĺňal základné požiadavky na použiteľný materiál, keďže mal nulové pevnosti, čo spôsobovalo praskanie skúšobných telies už pri manipulácii. Tým bolo preukázané, že Tras nemá hydraulické vlastnosti. Dá sa však predpokladať, že by mohol byť vhodne využitý ako prímes k ostatným testovaným vzorkám. Napríklad vhodným prídavkom Románskeho cementu by sa mohlo dosiahnuť predĺženia času spracovateľnosti.

Vzorky hydraulických spojív Calcidur NHL-2, Calcidur NHL-3,5 a Hydradur NHL-5 splnili požiadavky vo svojej pevnostnej triede, no ich odolnosť voči mrazu za prítomnosti vody, resp. vlhkosti bola slabá. Preto by ich aplikácia bola vhodná skôr do priestorov, kde nie sú také vysoké nároky na teplotnú záťaž spojené s vysokým obsahom vlhkosti v atmosfére. Tieto vlastnosti by bolo možné ovplyvniť prídavkom vhodnej silne hydraulickej zložky, napr. Románskeho cementu s vyšším obsahom voľného vápna, nie však až príliš veľkým, z dôvodu zachovania potrebnej doby spracovateľnosti pre aplikáciu.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

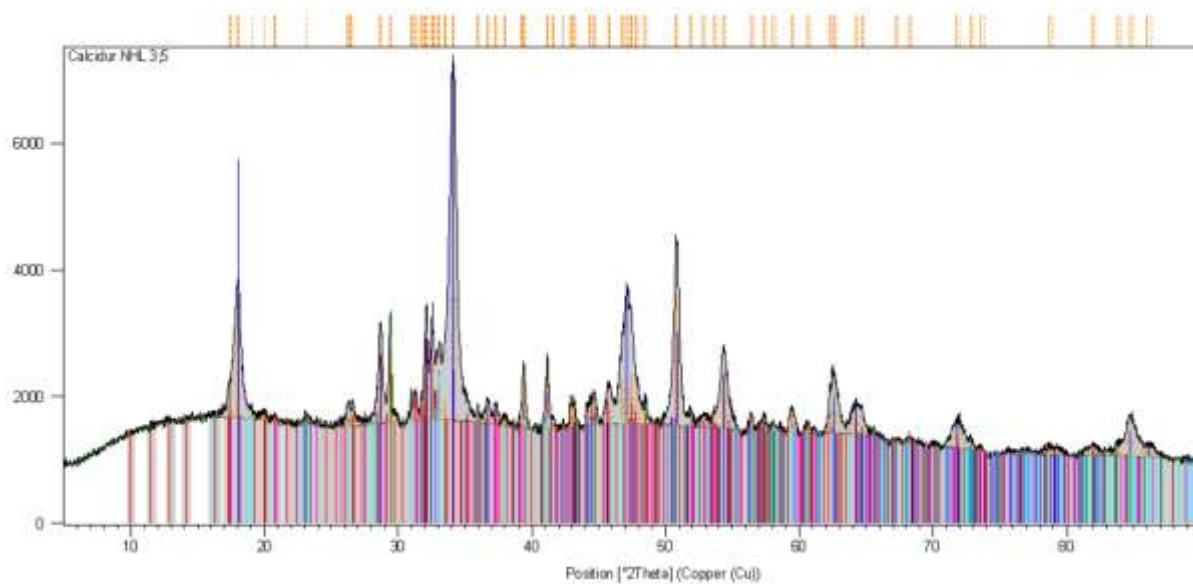
- [1]HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů. 2. upr. vyd. Státní nakladatelství technické literatury.
- [2]RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk: netradiční úvod do současné materiálové vědy*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999, 228 s. ISBN 80-860-4413-0.
- [3]*Stručné dějiny vápna*. Muzeum Mineral [online]. [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://muzeum.mineral.cz/vapenictvi/>
- [4]*Vápno, kalk, lime*. Obnova.sk: Pamiatky, remeslá a zbierky [online]. 2006 [cit. 2016-02-21]. Dostupné z: <http://www.obnova.sk/diskusie/vapno-kalk-lime>
- [5]*Suevitský tras - jeho vznik, vlastnosti a užití*. Prisma consult spol. s r.o. [online]. [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.prismaconsult.cz/suevitsky-tras-1>
- [6]*TZB Portál: Správa budov* [online]. [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.tzbportal.sk/stavebnictvo/romansky-cement.html>
- [7]ISEBAERT, A., W. DE BOEVER, F. DESCAMPS, J. DILS, M. DUMON, G. DE SCHUTTER, E. VAN RANST, V. CNUDE a L. VAN PARYS. : *An experimental study. Materials and Structures*. DOI: 10.1617/s11527-015-0684-5. ISSN 1359-5997.
- [8]*Heritage Science*. 2013, (1). ISSN 2050-7445.
- [9]SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 1. české vyd. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1.
- [10] PEREIRA, M. P., J. B. AGUIAR, A. CAMOES a P. B. LOURENCO. *Influence of type of binder and sand on the characteristics of masonry mortars*. *Revista Romana de Materiale*. 2015, 45(2), 117-122. ISSN 1583-3186.
- [11] XU, Shuqiang, Julin WANG a Yanzhong SUN. *Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime*. *Materials and Structures*. 2015, 48(10): 3431-3441. DOI: 10.1617/s11527-014-0410-8. ISSN 1359-5997.
- [12] PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod I.*: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv - cementu, vápna, sádry a vodního skla. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [13] ČSN EN 459-1. *Stavební vápno: Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. 3. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.

- [14] *Technologie výroby vápna*. Muzeum Mineral [online]. [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://muzeum.mineral.cz/vapenictvi/technologie-vyroby-vapna.php>
- [15] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin*. Koroze cementu. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 184 s. ISBN 80-708-0225-1.
- [16] ČSN EN 459-2. *Stavební vápno: část 2: Zkušební metody*. 1. Praha: Český normalizační institut, 2002.
- [17] ČSN 196-2. *Metody zkoušení cementu: část 2: Chemický rozbor cementu*. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [18] NĚMCOVÁ, Irena. *Spektrometrické analytické metody I*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1997, 166 s. ISBN 80-718-4365-2.
- [19] MÁŠILKO, Jiří. *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích*. ChemPoint: Vědci pro průmysl a praxi [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2011 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [20] *Rentgenový difraktometr*. Centrum materiálového výzkumu [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/rentgenovy-difraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [21] *Přístrojové vybavení: Elektronová mikroskopie*. Centrum materiálového výzkumu [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/pristrojove-vybaveni/>
- [22] *Metody termické analýzy*. Centrum materiálového výzkumu [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/termicka-analyza-a-kalorimetrie/metody-termicke-analyzy/>

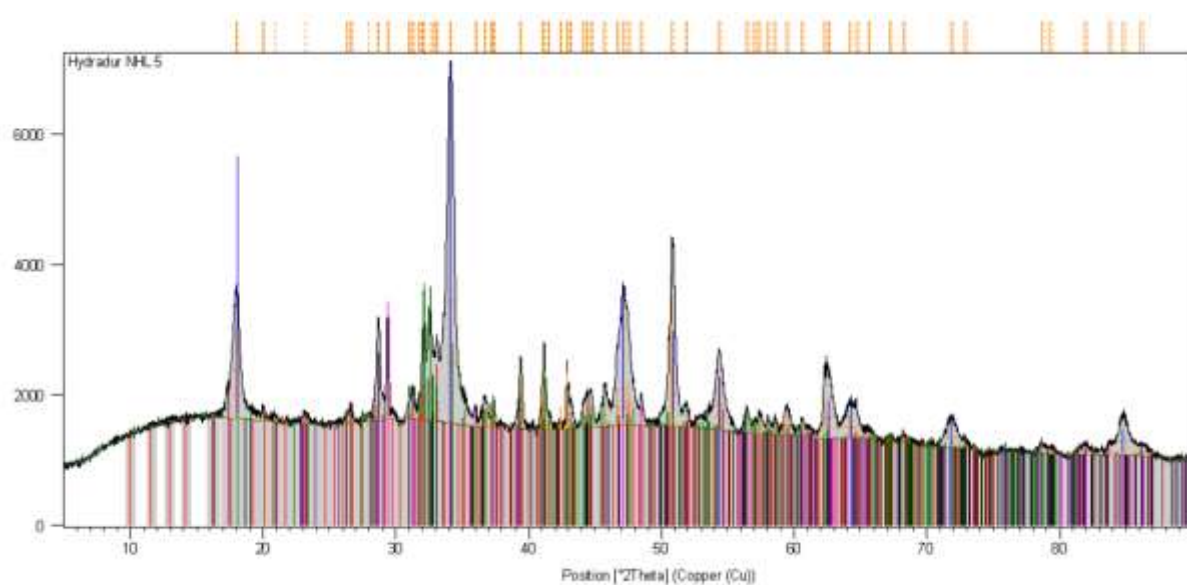
7 PRÍLOHY

7.1 Röntgenová difrakčná analýza

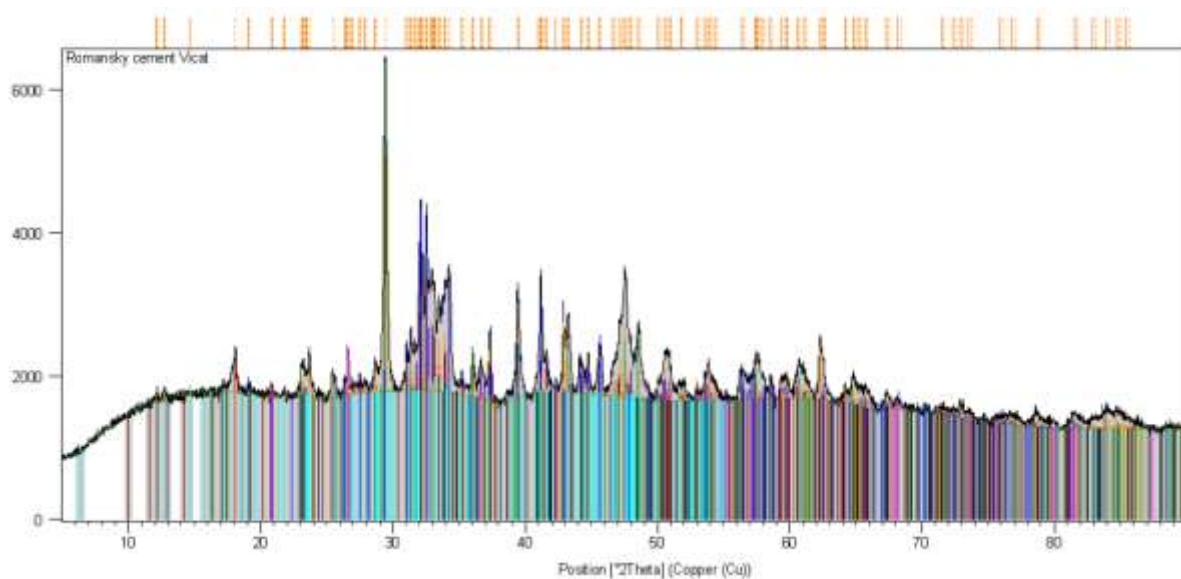
7.1.1 Vstupné suroviny



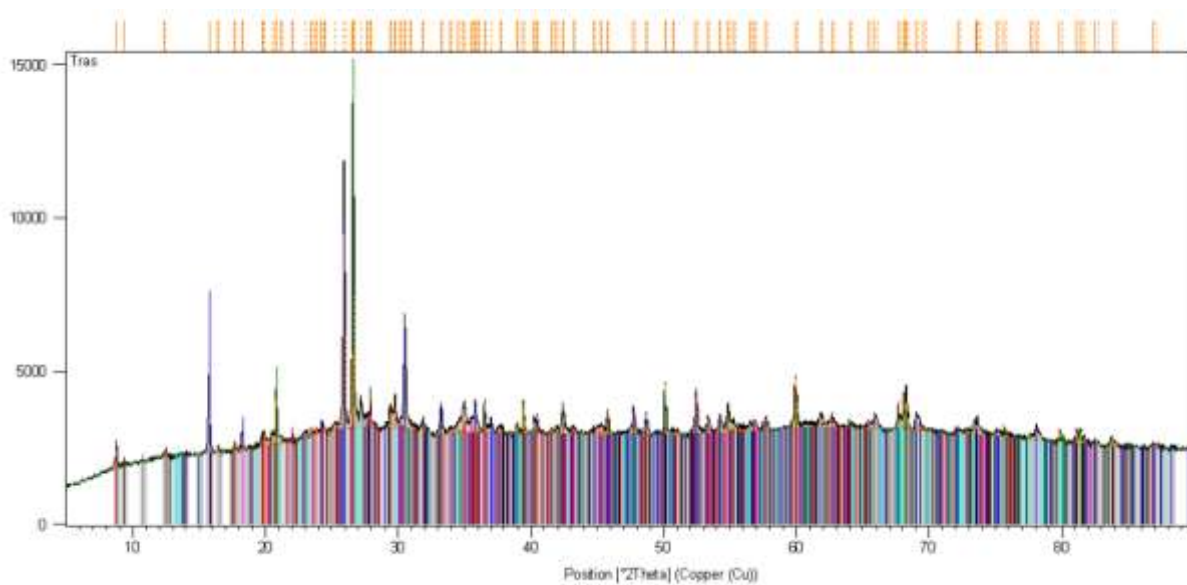
Obrázok 28: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Calcidur NHL-3,5.



Obrázok 29: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Hydradur NHL-5.

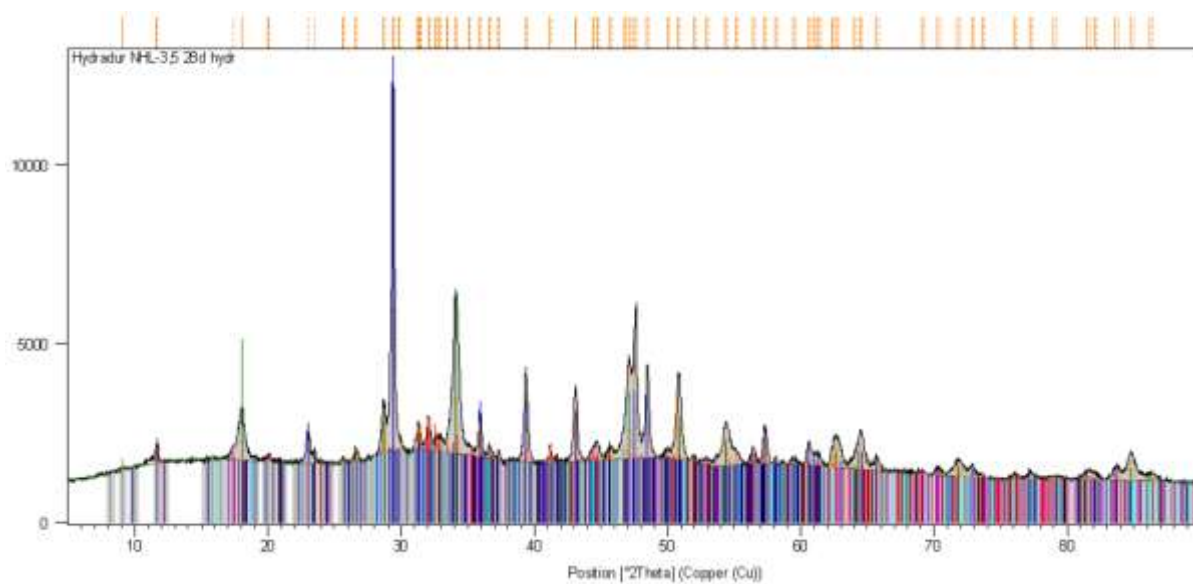


Obrázok 30: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Románsky cement.

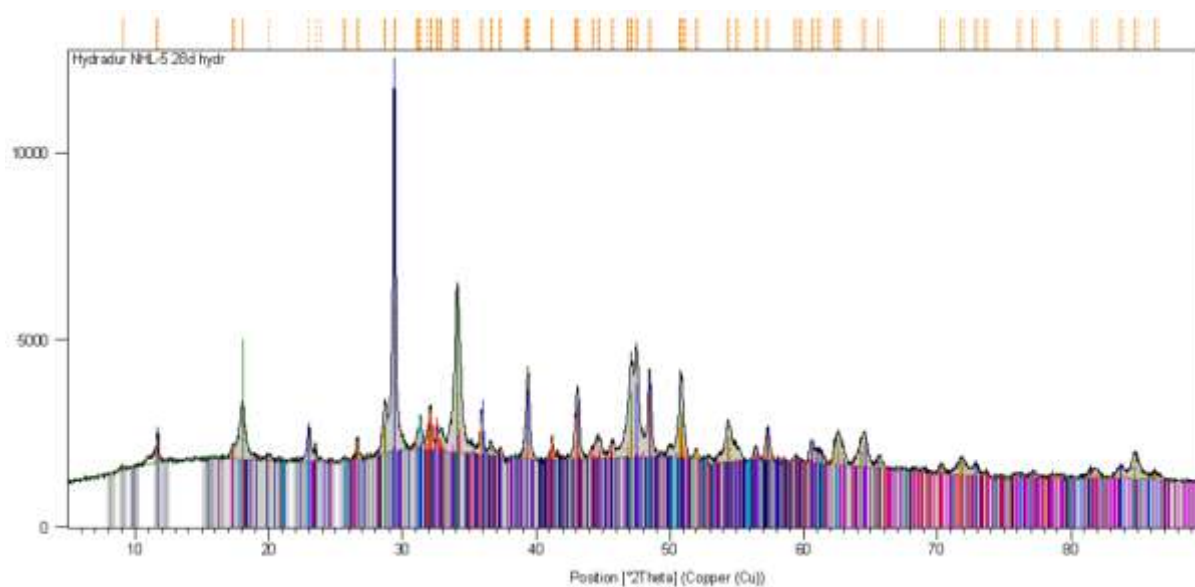


Obrázok 31: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Tras.

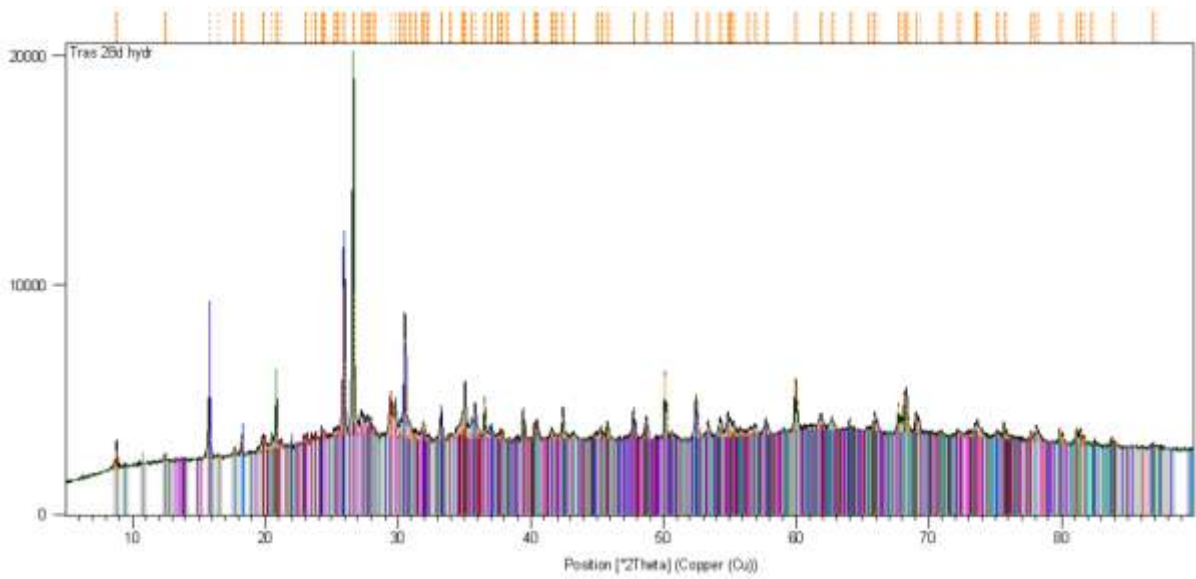
7.1.2 Produkty hydratácie po 28 dňoch



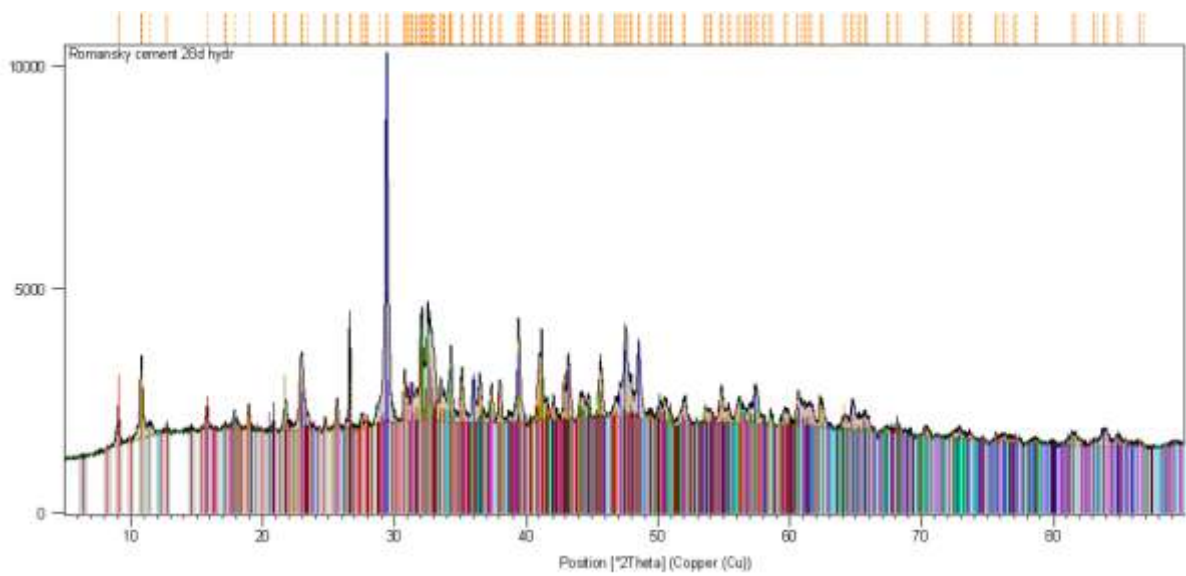
Obrázok 32: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Calcidur NHL-3,5 po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 33: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Hydratur NHL-5 po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 34: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Tras po 28 dňoch od hydratácie.



Obrázok 35: Záznam z röntgenovej analýzy vzorky Románsky cement po 28 dňoch od hydratácie.