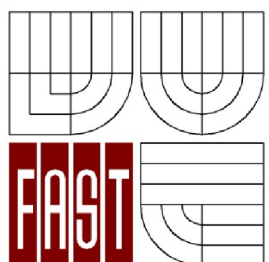




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLASTNOSTI MALT S DOLOMITICKÝM VÁPNEM

PROPERTIES OF MORTARS WITH DOLOMITIC LIME

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

MICHAELA DOŘIČÁKOVÁ

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2015

ORIGINÁLNÍ ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá zkoumáním vlastností a tvorbou pevné struktury v maltách s dolomitickým vápnem. První část bakalářské práce je zaměřena na historii, výrobu a vlastnosti dolomitického vápna. Druhá část bakalářské práce je experiment, který je zaměřen na porovnání vlastností malt z bílého a dolomitického vápna.

Klíčová slova

dolomitické vápno, bílé vápno, výroba, hydratace, karbonatace, vlastnosti

Abstract

Bachelor thesis examines the characteristics and formation of solid structures in mortars with dolomitic lime. The first part of this thesis focuses on the history, production and properties of dolomitic lime. The second part is an experiment which is focuses on comparing the properties of mortars with white and dolomitic lime.

Keywords

dolomitic lime, white lime, production, hydration, carbonation, properties

Bibliografická citace:

DORÍČÁKOVÁ, Michaela. Vlastnosti malt s dolomitickým vápnem. Brno, 2015. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Vlastnosti malt s dolomitickým vápnem“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **29. května 2015**

.....

podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS.

V Brně dne: **29. května 2015**

.....

podpis autora

Obsah

1	Úvod	9
2	Historické malty s dolomitickým vápnem a jejich identifikace	10
3	Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců	13
3.1	Dolomit	13
3.2	Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců v ČR	13
3.3	Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců na Slovensku a v Evropě	15
4	Výroba dolomitického vápna	16
4.1	Těžba	17
4.2	Příprava suroviny – drcení	18
4.3	Výroba dolomitického vápna	18
4.4	Expedice	20
5	Hydratace dolomitického vápna	21
5.1	Vývoj hašení dolomitického vápna	21
6	Tvrdnutí malt z dolomitických vápen – karbonatace	23
7	Porovnání vlastností malt z bílého a dolomitického vápna	26
7.1	Mínéralogie vápna	27
7.2	Chování malty v čerstvém a ztvrdlém stavu	28
7.2.1	Karbonatační stupeň malt	28
7.2.2	Struktura malty a morfologie	28
7.2.3	Vlhkostní chování	29
7.2.4	Mechanické chování	30
8	Experiment	32
8.1	Specifikace použitých surovin	32
8.1.1	Pojivo	32
8.1.2	Kamenivo	33
8.1.3	Voda	33
8.2	Stanovení konzistence čerstvé malty	34
8.3	Návrh složení směsí	35
8.4	Příprava čerstvé směsi a zkušebních těles	35

8.5	Zkouška pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku ztvrdlé malty	35
8.6	Nasákavost	38
8.7	TG-DTA analýza.....	39
8.8	RTG analýza.....	41
9	Závěr.....	43
	Seznam literatury	45
	Seznam zkratk	46
	Seznam obrázků.....	47
	Seznam tabulek.....	48

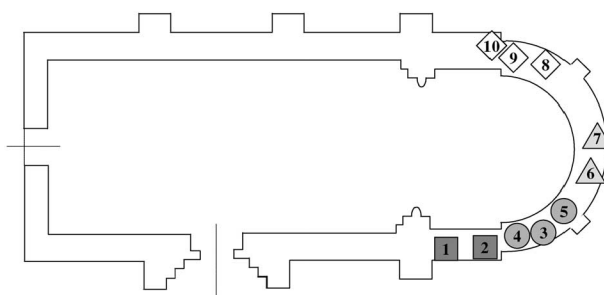
1 Úvod

Malty s dolomitickým vápnem se používaly už v dávné historii napříč kontinenty. Byly objeveny v hrobkách Mayů. V románském období se objevily ve Španělsku v kostele Maria de Zamarce. Tyto malty se používají v zemích, kde je vyšší výskyt dolomitu. Jsou to země jako Itálie, Slovensko, Španělsko či Severní Amerika. Mnohem větší převahu mají však malty vápenné, které byly a doposud jsou daleko více rozšířeny. Hlavním důvodem je častější výskyt vápenců, a tedy běžně používané vápno je vápno bílé. Proto v dnešní době existuje celkově málo zmínek o výskytu malt z dolomitického vápna, o jejich výrobě a vlastnostech. Méně častý výskyt dolomitů má za následek, že v dnešní době jsou dolomitická vápna na trhu nabízena jen sporadicky, přestože v některých směrech jsou vlastnosti malt z dolomitických vápen výhodnější.

Úkolem této bakalářské práce je popsat vlastnosti a tvorbu pevné struktury malt dolomitického vápna a porovnat je s vlastnostmi malt z vápna bílého. Teoretická část je zaměřena na dosud známé informace o výrobě, průběhu tvorby pevné struktury a vlastnosti dolomitických malt. Úkolem experimentu bylo zhotovení malt z bílého a z dolomitického vápna a porovnání jejich základních vlastností. Poznatky získané v této práci mohou být využity při návrhu receptur na obnovu historických děl nebo objektů, kde v minulosti dolomitické vápno bylo použito.

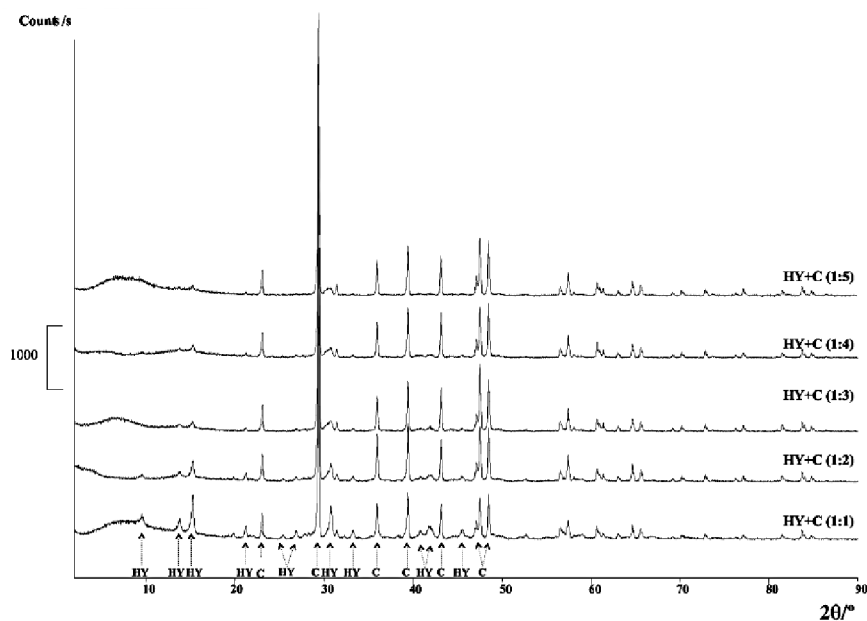
2 Historické malty s dolomitickým vápnem a jejich identifikace

Malta s dolomitickým vápnem byla objevena v kostele Maria de Zamarce (Navarra, Španělsko), který byl postaven v roce 1140 v románském slohu. Dolomitické vápno bylo zjištěno chemickou analýzou, rentgenovou difrakcí, termogravimetrií (TGA) a diferenční termickou analýzou (DTA). Vzorky byly odebrány z několika míst v kostele. Místa odběrů vzorků jsou znázorněna na obr. 1. Byly zjišťovány sloučeniny, které jsou obvyklé v dolomitických maltách zejména výskyt hydratovaného uhličitanu hořečnatého (hydromagnezit; $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$; dále také HY) [1].



Obr. 1 Místa odběru vzorků z kostela Maria de Zamarce [1]

Hlavními složkami odebraných vzorků malt, zjištěnými XRD analýzou jsou uhličitan vápenatý jako hlavní složka vápence ($CaCO_3$), oxid křemičitý jako β -křemen (SiO_2), uhličitan hořečnatý ($MgCO_3$). Touto metodou byla zjištěna také přítomnost hydromagnezitu, i když intenzita jeho vrcholů difrakce je velmi slabá a v některých případech dokonce nezjistitelná, což může nastat, když HY je ve směsi s jinými sloučeninami. Na obr. 2 jsou ukázány záznamy XRD analýz jednotlivých směsí HY + kalcitu (C) s rostoucím obsahem kalcitu se postupně snižuje výška vrcholů, odpovídající difrakci HY. Jak uvádějí autoři v literatuře [1], může to být způsobeno tím, že HY je nedokonale krystalický.

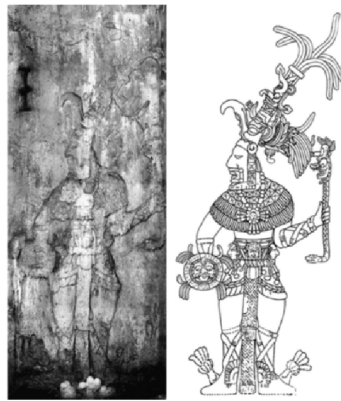


Obr. 2 XRD směsí HY + kalcitu (C) připravených v různých hmotnostních poměrech [1]

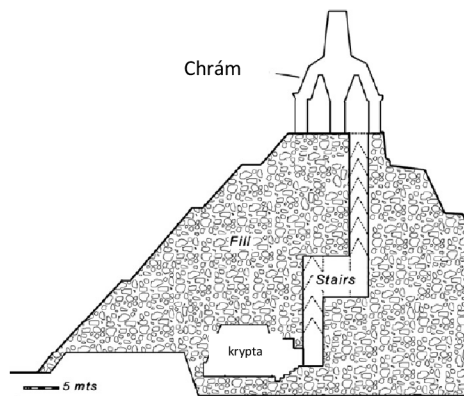
Dalším nálezem omítek na bázi dolomitického vápna bylo v Palenquenu v jihozápadní Mayské nížině v mexickém státě Chiapas viz obr. 3. Našlo se zde devět soch v životní velikosti, které byly modelovány jako reliéfy na stěnách krypty uvnitř The Temple of the Inscriptions [2] jako součást pohřební komory mayského vládce K'inich Janaab' Pakal I. Vznik soch je datován pravděpodobně na rok 683 n. l. (rok smrti Pakala). Sochy jsou zobrazeny na obr. 4. Krypta na obr. 5 byla těsně uzavřená a schody spojeny s horním chrámem. Krypta byla objevená archeology Ruz-Lhuillier v roce 1952.



Obr. 3 Umístění Palenque [2]



Obr. 4 Socha na stěně krypty The Temple of the Inscriptions [2]



Obr. 5 Řez chrámem [2]

Vápenná omítka soch je měkká, i když má na povrchu silnou minerální vrstvu (krustu), která významně ovlivňuje vzhled sochy. Velká škoda byla způsobena archeology, kteří se soch dotýkali. V důsledku toho, pohřební krypta zůstala uzavřena ve snaze zpomalit rozpad soch.

Nízká pevnost malt vyvolala diskusi mezi restaurátory. Jeden z názorů byl ten, že je přítomno nezkarbonátované vápno. Tato myšlenka vyplývá z trvalé vlhkosti uvnitř krypty a skutečnosti, že krypta byla uzavřena brzy po výrobě soch, což vyvolalo nedostačující atmosférické podmínky pro úplnou karbonataci malty a zřejmě také trvalou vlhkost malty[2].

3 Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců

3.1 Dolomit

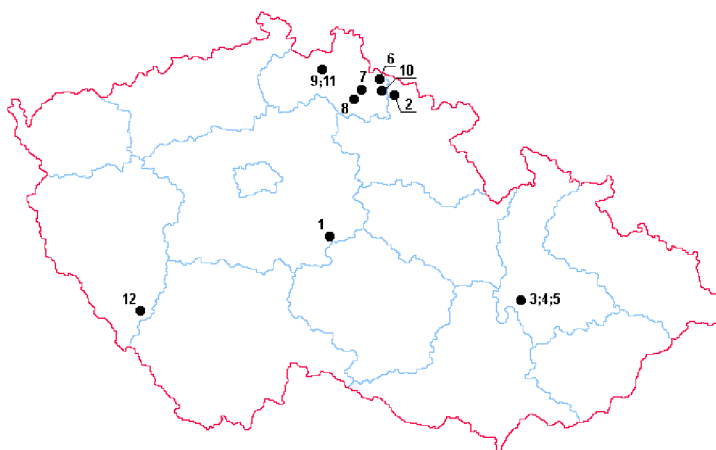
Název dolomit je označení jak pro minerál, tak pro horninu. Je bílý (čistý), šedobílý, narůžovělý, načervenalý, hnědavý až černý. V žilách rudních ložisek jsou při dolování často nacházeny dutiny s velkými krystaly dolomitu. Na území ČR je to například Jáchymov. Nejčastějším krystalovým tvarem dolomitu je tzv. klenec (romboedrická krystalická soustava), který si můžeme představit jako úhlově posunutou krychli nebo kvádr. Tyto krystaly mívají sklon růst nepravidelně, takže připomínají koňské sedlo. Sedlovité krystaly dolomitu jsou pro tento minerál charakteristické a lze je podle toho mnohdy poznat [3].

Dolomit je hlavním minerálem tvořícím stejnojmennou horninu – dolomit. Podle odhadů tvoří dolomit asi 1 % objemu celé zemské kůry. Hornina dolomit vzniká dolomitizací vápenců, a to tak, že vápencová usazenina reaguje v moři s hořčíkem rozpuštěným v mořské vodě, takže z kalcitu CaCO_3 vzniká dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, nebo se z vápence stal dolomit až na souši, kde horninou pronikaly roztoky, které přeměnily jednotlivá zrna kalcitu na dolomit [3].

3.2 Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců v ČR

Jako dolomity jsou v ČR klasifikovány karbonátové horniny s obsahem MgCO_3 nad 27,5% a $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ nad 80%. Ložiska a výskyty dolomitů a vápnitých dolomitů jsou v ČR soustředěna v těchto oblastech: Krkonoško-jizerské krystalinikum s ložisky krystalických vápnitých dolomitů až dolomitů, tvořících čočky v okolních horninách. Tato oblast je co do počtu ložisek i objemu zásob nejvýznamnější v ČR. Na největším ložisku dolomitů v ČR Lánov je těžena surovina s průměrnými obsahy MgCO_3 téměř 19 % a CaO kolem 32 %. Šumavské a české moldanubikum s několika menšími ložisky čistých dolomitů (těžené ložisko Bohdaneč, opuštěné ložisko Jaroškov) a vápnitých dolomitů (např. Podmokly, Krty). Krušnohorské krystalinikum s několika malými ložisky v okolí Kovářské a Přísečnice (např. vytěžené ložisko čistého dolomitu

Vykmanov). Moravská větev moldanubika s drobnými výskyty často kvalitního dolomitu (vytěžené ložisko Dolní Rožínka) s málo prozkoumanými prognózními zdroji (Lukov u M. Budějovic, Číchov aj.). Devon Barrandienu, s již vytěženým klasickým ložiskem čistých dolomitů Velká Chuchle. Orlicko-kladské krystalinikum a silezikum (velkovrbenská klenba) s několika menšími ložisky dolomitů (Bílá Voda). Moravský (čelechovicko-přerovský) devon jihozápadně od Olomouce s dvěma většími ložisky (Hněvotín, Bystročice) lažáneckých vápnatých dolomitů, které zde vystupují spolu s vilémovickými vápenci. Průměrné procentuální obsahy $MgCO_3$ jsou na obou ložiskách kolem 17 %. Další velké naleziště je středně velké ložisko lažáneckých vápnatých dolomitů Čelechovice obdobného složení (zásoby vázané ochranným pásmem lázní).

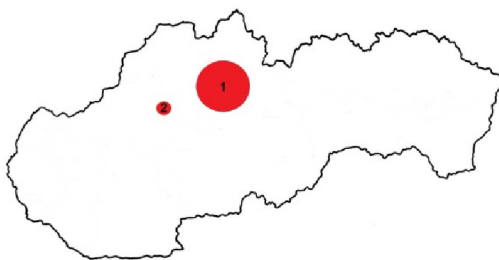


Obr. 6 Evidovaná ložiska v ČR 1- Bohdaneč, 2- Lánov, 3- Bystročice, 4- Čelechovice na Hané, 5- Hněvotín, 6- Horní Rokytnice, 7- Jesenný-Skalka, 8- Koberovy, 9- Kryštofovo Údolí, 10- Křižlice, 11- Machnín-Karlov, 12- Podmokly [4]

Nejvýznamnější jsou oblasti krkonoško-jizerského krystalinika a moravského devonu, kde se na některých ložiscích částečně vyskytují dolomity (Lánov, Hněvotín), ale většinou jde o vápnaté dolomity. Ložiska šumavského moldanubika jsou většinou menší nebo jsou tvořeny málo čistými vápnatými dolomity. V ostatních oblastech tvoří dolomity jen menší čocky a často jsou i nedostatečně prozkoumány (zejména na západní Moravě) [4]. Ložiska jsou zaznamenána na obr. 6.

3.3 Zdroje dolomitů a dolomitických vápenců na Slovensku a v Evropě

Slovensko patřilo celosvětově k zemím s největším objemem těžby dolomitu. Začátkem 90. let dosáhl objem těžby až 11 milionů tun. Dnes se ročně vytěží kolem 1,3 až 2,1 milionu tun. Na Slovensku se dolomity usazují zejména ve středním triasu. Velké soubory dolomitických hornin (ramsauký a hauptdolomit) tvoří rozsáhlé oblasti Chočského příkrovu. Mezi nejznámější z nich patří vrchol Velkého Choče, Šípu a Rozsutce. Nacházejí se i na západních svazích Velké Fatry, v Nízkých Tatrách, Strážovských vrších. Nejvýznamnější ložisko se nachází blízko Malých Krštenian v Strážovských vrších. Na jižním Slovensku ve vrstvách karbonu jsou dolomity hydrotermálního metasomatického původu až do magnezitu [5]. Výskyt dolomitů na Slovensku je zaznamenán na obr. 7.



Obr. 7 Zdroje dolomitu na Slovensku 1- Chočský příkrov, Velká Fatra, Nízké Tatry; 2-Strážovské vrchy [5]

Výskyt v Evropě je: Freiberg, Schneeberg – Německo, Sainte Marie-aux-Mines – Francie, Cavnic – Rumunsko, Veitsch, Erzberg – Rakousko, Bross, Traversella, Passo di Vizze – Itálie, Lengenbach – Švýcarsko [6].

4 Výroba dolomitického vápna

Výroba bílého vápna spočívá ve výpalu uhličitanu vápenatého mezi teplotami 900 – 1200 °C. Dolomitické vápno se pálí na daleko nižší teplotu, a to v rozmezí 510 – 750 °C. Při výpalu dolomitu na teplotu výpalu vápence by docházelo ke vzniku přepalu MgCO_3 , což je z hlediska postupné hydratace vápna nežádoucí. Tepelný rozklad může probíhat v jednom kroku:

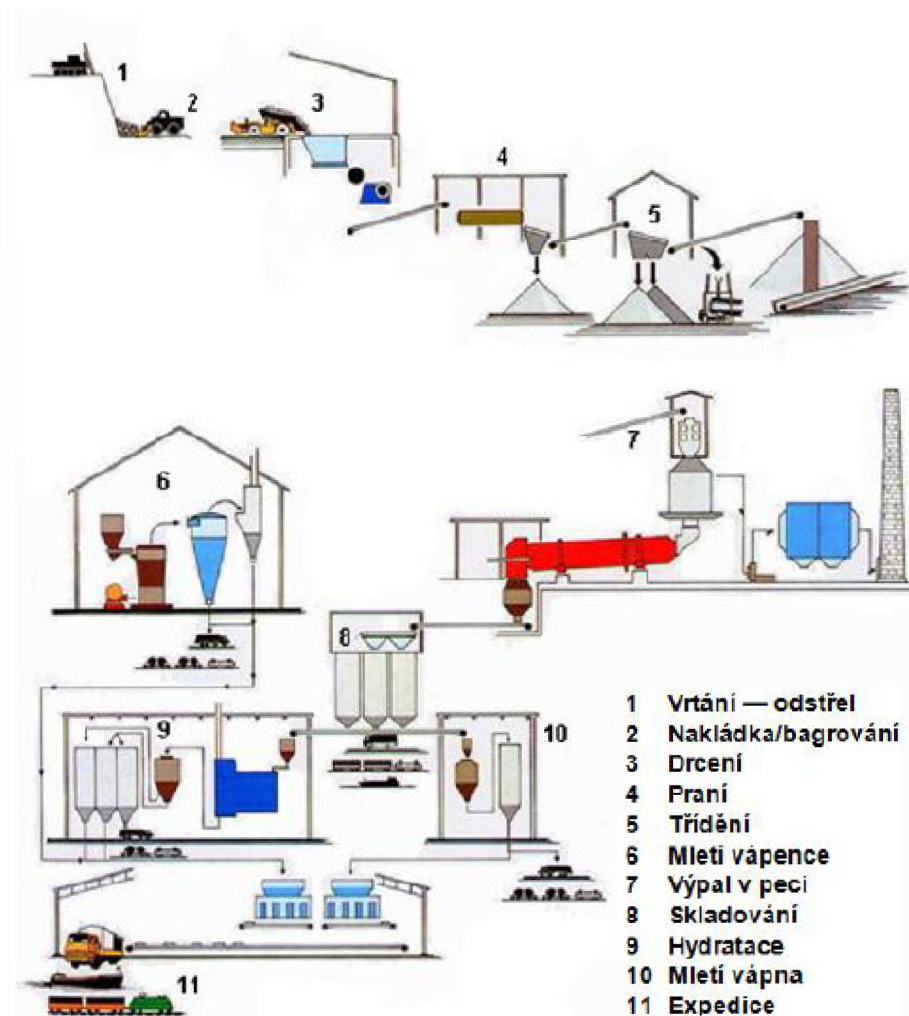


nebo ve dvou krocích:



Základní kroky výrobního procesu dolomitického vápna jsou:

- těžba; příprava vápence – drcení, praní, třídění, mletí; výpal v šachtové peci; hydratace; další zpracování a úprava vápna - mletí; expedice [7]. Schéma výrobního procesu je znázorněn na obr. 8.



Obr. 8 Výrobní proces vápna [7]

4.1 Těžba

Těžba je orientována na dolomit, nebo na dolomitické vápence či vápnité dolomity s vysokým podílem dolomitu a celkovou čistotu horniny. Z tohoto hlediska je dobré uvést rozdělení uhličitánových hornin dle obsahu CaCO_3 a MgCO_3 .

Dle procentuálního zastoupení kalcitu se rozlišují tyto třídy:

90-100 %	vápenec
50-90 %	dolomitický vápenec
10-50 %	vápnitý dolomit
< 10 %	dolomit

Těžba zahrnuje skrývku nadloží, která musí být odstraněna, aby bylo možno těžít níže ležící ložisko. Dále následuje clonový nebo komorový odstřel. Více rozšířen je odstřel clonový, který je méně agresivní, má rovnoměrnější granulometrii a v neposlední řadě je šetrnější k přírodě oproti odstřelu komorovému. Po té následuje náklad a doprava za pomoci dumperu či pásového dopravníku do drtícího a třídícího stroje [7].

4.2 Příprava suroviny – drcení

Natěžené kameny, které dosahují často průměru jednoho metru, se drtí v primárních drtících (čelist'ové drtiče) na velikost 100 – 250 mm. Dále surovina putuje na vibrační síta a odtud do sekundárního drtiče (čelist'ový drtič). Zde se drtí na velikost 5 – 80 mm [7].

4.3 Výroba dolomitického vápna

Nadrcená surovina se zavází do pece, kde probíhá výpal. Proces výpalu je dán typem pece a druhem paliva a závisí na teplotě a době výpalu, krystalické struktuře vápence a nečistotách v surovině [7].

Jak je již výše uvedeno, rozklad dolomitického vápence je složitý proces, který bývá rozdělen i do několika kroků. Ideální teplota výpalu dolomitického vápna se pohybuje mezi 500 až 750°C.

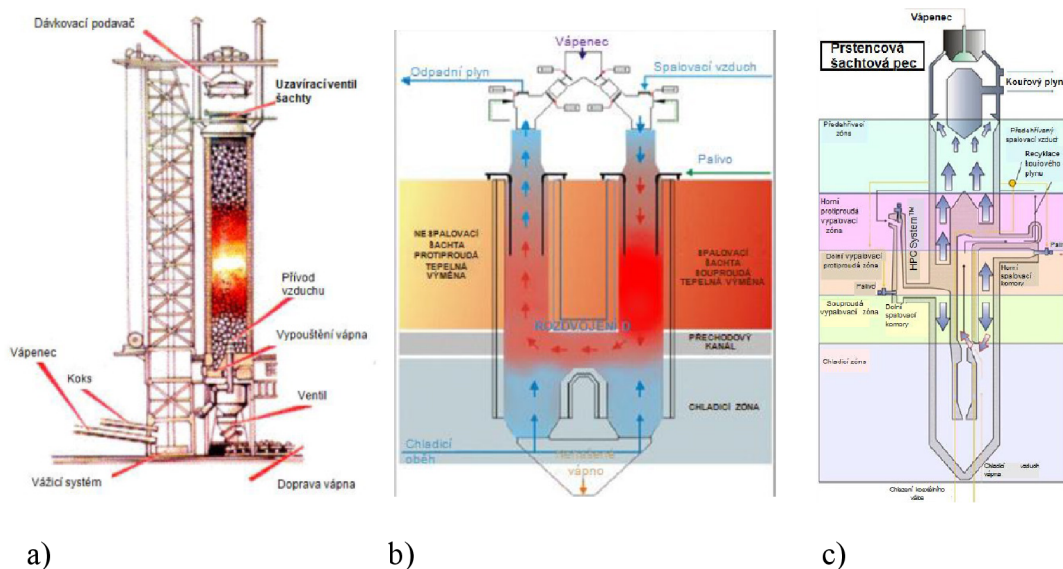
Výpalem dolomitu se vyrábějí tři jakosti páleného dolomitu – měkce a mrtvě pálený a polopálený. Výroba měkce páleného dolomitu je podobná principu výroby pálení bílého vápna z vápence s vysokým obsahem uhličitanu vápenatého. Nižší teplota výpalu dolomitu sebou nese menší spotřebu tepla, při výrobě dolomitického vápna. Mrtvě pálený dolomit se vyrábí ve dvou jakostních třídách. První třída jakosti se vyznačuje vysokou čistotou. Používá se pro výrobu žáruvzdorných materiálů. Vyrábí se kalcinací dolomitu do 1800 °C. Druhá třída jakosti se používá pro opravu vyzdívek. Vyrábí se kalcinací dolomitu s 5–10 % oxidu železa při teplotě 1400–1600 °C. Takto vypálený oxid hořečnatý se nepoužívá pro výrobu stavebních malt pro zdění a omítání.

Polovypálený dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) se vyrábí pomalou kalcinací dolomitu při teplotě asi $650\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Polovypálený dolomit je určen na odkyselení studené vody před jejím ohřevem na teplou vodu a pro mineralizaci pitných vod s nízkým obsahem vápníku a hořčíku. Chemickým složením odpovídá ekvimolární směsi uhličitanu vápenatého a oxidu hořečnatého. S kyselinou uhličitou reaguje dle rovnice:



Tento materiál je reaktivnější a účinnější nežli mramor a odkyseluje i velmi měkké vody. Vzhledem k alkalické reakci MgO se vedle odkyselení dosáhne i odželezování a odmanganování vody vysrážením na příslušné hydroxidy [8].

Dolomit se kalcinuje v šachtových pecích, které představují asi 90 % všech pecí, které jsou používány v Evropě. Základní typy šachtových pecí jsou: souprůdná regenerativní šachtová pec, prstencová šachtová pec a šachtová pec se smíšenou vsázkou. U šachtových pecí se surovina vkládá v horní části pece a postupně se posouvá směrem dolů přes úseky s rozdílnou teplotou až do dolní části, kde vyjde vypálené vápno [7]. Shémata vybraných šachtových pecí jsou na obr. 9.



Obr. 9 Schémata vybraných šachtových pecí: a) šachtová pec se smíšenou vsázkou, b) regenerativní šachtová pec, c) - prstencová šachtová pec [7]

4.4 Expedice

Vyrobené vápno je uloženo v zásobnících, odkud je transportováno na rotační baličku. Pytle s vápnem se nakládají do aut, vagónů nebo se přepravují na paletové lince [9].

5 Hydratace dolomitického vápna

Dolomitické vápno bylo používáno pro přípravu vápenných malt i v historii. Jeho zastoupení není tak hojné jako u bílého vápna. Nicméně, složitost systému CaO - MgO - H₂O - CO₂ a řada dalších sloučenin podílejících se na složení dolomitické vápenné malty vzbudilo vědecký zájem. V historických maltách z dolomitického vápna byly jako hlavní složky nalezeny kalcit, magnezit, dolomit, brucit, portlandit, periklas a nesquehonit někteří badatelé píší o výskytu hydromagnezitu Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O. Hořečnaté sloučeniny, které se mohou vyskytovat v maltách z dolomitického vápna, jsou nesquehonit (MgCO₃·3H₂O), hydromagnezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O), dypingit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5 H₂O), lansfordit (MgCO₃·5H₂O), artinit (Mg₂CO₃(OH)₂·3H₂O), huntit (Mg₃Ca(CO₃)₄), magnezit (MgCO₃) a dolomit (CaMg(CO₃)₂). Pro pochopení chování dolomitického vápna se zkoumá míra vzniku Mg(OH)₂ během hašení páleného dolomitického vápna [10].

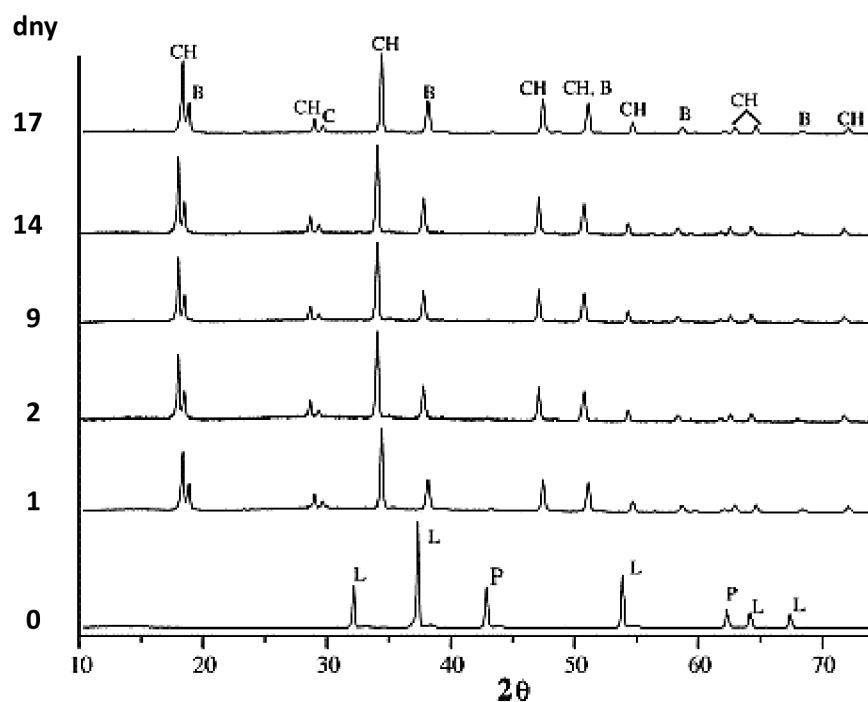
5.1 Vývoj hašení dolomitického vápna

Hašení dolomitického vápna je ve své podstatě hydratace CaO a MgO za vzniku příslušných hydrátů. Jedná se o exotermickou reakci, při níž se uvolňuje značné množství tepla o velikosti přibližně 1160 kJ/kg výchozí suroviny.

Způsob a provedení hašení značně ovlivňuje výsledné vlastnosti hašeného vápna. Vzhledem k faktu, že mezikrystalová vzdálenost ve strukturách oxidu a hydroxidu vápenatého, resp. hořečnatého je rozdílná, při postupné hydrataci vzniká jisté napětí, které postupně rozdužuje částice oxidu na velmi jemné částice příslušného hydroxidu.

Jedním z hlavních ukazatelů tohoto procesu je zjištění rychlosti hydratace dolomitického vápna. Touto problematikou se zabývali Lanás a Alvarezz univerzity v Navarra ve Španělsku [10]. Studovali produkty hydratace dolomitického vápna za různých podmínek: v běžné atmosféře, v uzavřené nádobě v atmosféře bez obsahu CO₂ a v uzavřené nádobě s vysokým obsahem CO₂. Vápno obsahovalo 58 % CaO a 36 % MgO. Výsledky XRD analýzy ukázaly po 24 hodinách přeměnu CaO na Ca(OH)₂ a

současně se objevila i difrakce $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Hydratace MgO je pomalejší než hydratace CaO . Významným faktorem ovlivňujícím reaktivitu MgO je velikost částic, měrný povrch a také teplota rozkladu dolomitu. Hydrataci autoři prováděli za míchání suspenze, tím bylo dosaženo, že reakční produkty z povrchu částic MgO byly odstraňovány a rychlost hydratace MgO byla stejná, jako hydratace CaO . Přítomnost jednotlivých fází byla sledována XRD analýzou. Průběh hydratace dolomitického vápna v prostředí uzavřené atmosféry bez CO_2 v průběhu dní je dokumentována XRD analýzou na obr. 10 [10].



Obr. 10 XRD analýza dolomitického vápna po hydrataci v čase. B: brucit C: kalcit, CH: portlandit, P: periclas, L: oxid vápenatý [10]

6 Tvrdnutí malt z dolomitických vápen – karbonatace

Karbonatace je zpevňovací proces, který patří mezi základní reakce u dolomitických vápenných malt. Nezbytnou podmínkou karbonatace je přítomnost CO_2 . Působením tohoto oxidu a vody dochází k reakci s brucitem a portlanditem za vzniku magnezitu a vápence v podobě kalcitu a vateritu [10].

V maltách z dolomitického vápna je systém $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$, který může produkovat velkou škálu sloučenin. V prostředí obohaceném CO_2 vzniká nesquehonit, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, jako výsledek karbonatace Mg(OH)_2 .

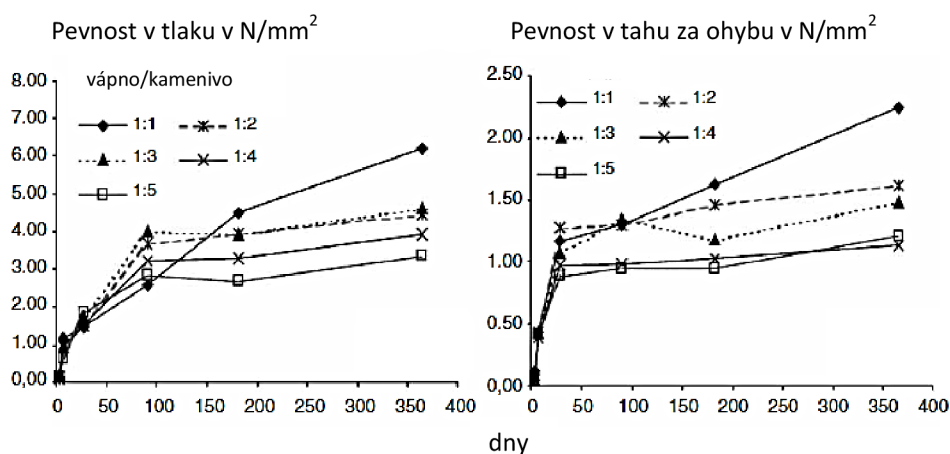
V dolomitických maltách může brucit – Mg(OH)_2 – teoreticky reagovat s CO_2 na uhličitán hořečnatý - MgCO_3 . Avšak v protikladu s karbonatací portlanditu na CaCO_3 , nebyl nalezen žádný důkaz vzniku MgCO_3 [11].

Tvorba různých uhličitánů, které vznikají karbonatací brucitu závisí na podmínkách karbonatace. V omítkách z dolomitického vápna byl zjištěn zejména hydromagnezit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, který vzniká za specifických podmínek v prostředí obohaceném CO_2 [12].

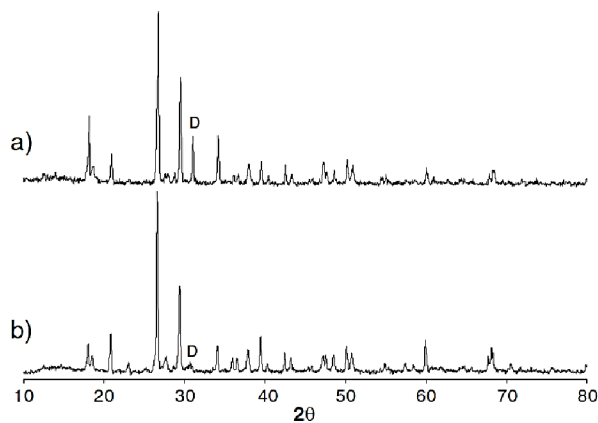
Vápenné maltě trvá několik let, než dosáhne celkové karbonatace. Podobné chování lze očekávat i u dolomitické vápenné malty. Lanas [13] uvádí výsledky XRD a TG analýzy, které prokázaly, že ve všech vzorcích po jednom roce hydratace zůstalo jisté množství brucitu a nezreagovaného portlanditu. Je dobře známo, že pevnosti se zvyšují s dobou zrání malt, ale co není známo, je doba, za kterou dolomitická vápenná malta dosáhne maximální pevnosti, dále pak reakce a transformace brucitu a tvorba produktů karbonatace. A v neposlední řadě stupeň karbonatace portlanditu a vliv všech těchto faktorů na výsledné pevnosti [13].

Na obr. 11 jsou výsledky této studie, které ukazují pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu pro různé poměry dolomitického vápna a kameniva. Maximální pevnosti byly pozorovány u malt s poměrem složek 1:1. Tyto malty mají velký přírůstek pevnosti mezi 182. a 365. dnem. Tudiž lze prohlásit, že dolomitická vápenná malta potřebuje na

získání maximálních pevností delší dobu než pouhých 28 dní. Toto chování lze pozorovat také u vzdušných vápenných malt. Taktéž podléhají plné karbonataci až za delší časový interval. Z výsledků XRD analýzy, která je zobrazena na obr. 12, vyplývá, že obsah dolomitu po 28 dnech je mnohem vyšší než po 365 dnech. Zánik dolomitu a vznik nového brucitu může být způsoben dedolomitizační reakcí [13].



Obr. 11 Pevnost v tlaku a tahu za ohybu pro různé poměry dolomitického vápna a kameniva [13]



Obr. 12 XRD analýza pro poměr míchání 1:1 za a) 28 dnů; b) 365 dnů. D: dolomit [13]

Nicméně, zánik dolomitu původně přítomného ve vzorku se nevysvětlil. Nově vytvořený brucit se tak snaží kompenzovat již zkarbonatovaný brucit v maltě. Dolomitická vápenná malta je sice porézní materiál, tudíž expanzivní jevy mají menší mechanické následky, nicméně mohou být ohroženy výsledné vlastnosti malty. Nově

vytvořený vápenec tuto dedolomitizační reakci může kompenzovat a tím zvýšit výslednou pevnost.

U ostatních poměrů (1:2, 1:3 atd.) pevnosti neprochází velkou změnou mezi 182. a 365. dnem. Pevnosti stanovené mezi 3 až 28 dny nemusí být přesvědčivé, jelikož jsou ovlivněny obsahem vody ve směsi (malty ztrácí vodu i po 28 dnech). Významným faktorem je to, že malty s drceným kamenivem potřebují větší množství vody, než je tomu u malt s kamenivem těženým. Z tohoto důvodu malty s drceným kamenivem vykazují vyšší hmotnostní úbytky [13].

7 Porovnání vlastností malt z bílého a dolomitického vápna

Vlastnosti malt z dolomitického vápna nejsou dosud jasně specifikovány. Někteří autoři tvrdí, že dolomitické vápno na rozdíl od vápna bílého, které v minulosti obsahovalo v malém množství hydraulicky reagující složky, nemá žádnou hydraulicitu a produkuje velmi chudý hydrát. Vzdušná vápenná malta je nejrozšířenější v historicko-uměleckých konstrukcích, ale některé historické objekty jsou místy z dolomitické vápenné malty. Konečným cílem je získat poznatky o mechanickém chování těchto materiálů, aby bylo možné připravit odpovídající dolomitickou vápennou maltu pro restaurátorské práce.

Mezi základní ukazatele kvality malt patří karbonatační stupeň malt, struktura maty a morfologie, vlhkostní chování a mechanické chování.

Tato volba může být kontroverzní, pokud je založena na vlastnostech, které propůjčuje vápno do malty. Kvalita vápna závisí na různých faktorech zejména napálení, hašení a velikosti částic. Ovšem tyto názory jsou částečně překonány přijetím standardizovaných vápen podle ČSN EN 459-1 [15], ve kterých je daný obsah portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a zbytkového vápence (CaCO_3), které jsou přísně kontrolovány.

I když standardizace zaručuje výrobu z vápen se stejnými kompozičními kvalitami, případné rozdíly v jejich mikrostruktuře stále ještě existují v závislosti na technologii výroby vápna. Jedná se zejména o strukturu použitého vápence, velikost částic při pálení, druh paliva, teplota výpalu, způsob mletí apod. To může mít vliv na průběh karbonatačního procesu [14].

Protikladné výsledky se ukázaly u dolomitické vápenné suspenze. Je uvedeno, že dolomitická vápna hydratovaná suše vykazují mnohem výraznější plasticitu než vápna vápenná. Proto dolomitické vápno vyžaduje vyšší množství vody k dosažení stejné konzistence jako u vápenného vápna.

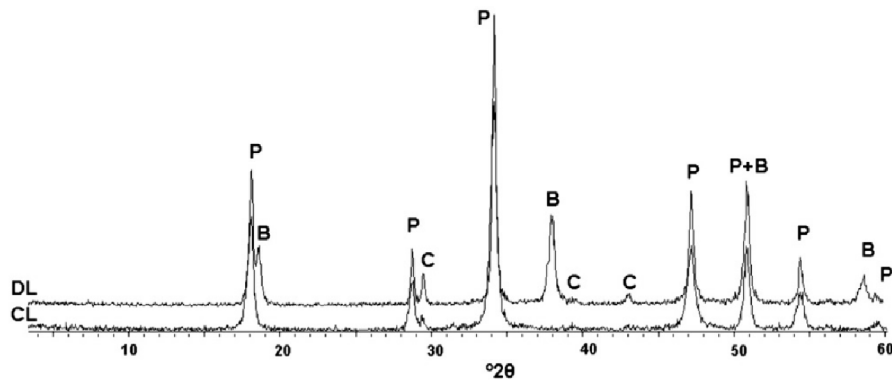
Další pochybnost u dolomitické vápenné malty je ztvrdlý produkt. Některé studie se shodují, že dolomitické vápenné malty jsou vhodné pro zdění, protože mají dlouhou trvanlivost. Na druhou stranu se dolomitická vápenná malta nedoporučuje v městském prostředí, protože sulfatace tohoto pojiva ve vzduchu obsaženým SO_2 , vede ke vzniku vysoce rozpustného a hydratovaného síranu hořečnatého, jako je epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a hexahydri ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

S ohledem na fyzikální vlastnosti, dolomitické vápenné malty vykazují vyšší mechanické vlastnosti, nižší pórovitost a nižší kapilární nasákavost než vápenné malty. Také se zjistilo, že dolomitické vápenné malty mají vysokou pevnost ve vlhkém prostředí ($\text{RH}=98\%$), přítomný hydromagnezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zlepšuje soudržnost mezi pojivem a kamenivem [14].

Je tedy vhodné porovnávat texturní, vlhkostní a mechanické vlastnosti mezi vápennými a dolomitickými maltami s cílem najít vápno, které je vhodné pro rekonstrukční účely. Je důležité si uvědomit, že když je malta aplikována jako nátěr stěn a fasád budov, pevnost v tlaku není rozhodující, oproti zdění [14].

7.1 Mineralogie vápna

Hlavní minerální fáze detekované pomocí XRD analýzou jsou portlandit a brucit, oproti maltě z bílého vápna, kde není přítomen brucit. Vzorek vápna také na obr. 13 ukazuje na přítomnost malého množství kalcitu (asi 5%), což ukazuje na to, že u zkoušeného vzorku došlo k částečné karbonataci během skladování vápna. Množství kalcitu, které se našlo, je velmi nízké což nemůže mít vliv na reaktivitu vápna [14].



Obr. 13 X-ray difrakce z vápenných (CL) a dolomitických (DL) malt: P-portlandit, B-brucit, C-kalcit [14]

7.2 Chování malty v čerstvém a ztvrdlém stavu

Dolomitické vápno, které má vyšší plasticitu maltové pasty, vyžaduje větší množství vody ve srovnání s bílým vápnem. To je z důvodu vyšší hodnoty specifického povrchu a objemu mikropórů dolomitického vápna. Rozdíly v množství vody byly také pozorovány v závislosti na typu použitého kameniva. Malty z vápencového kameniva vyžadují více vody, než křemenné kamenivo. Hlavní důvod je to, že vápencové kamenivo je drcené má hranatá a porézní zrna. Křemenné kamenivo se vyznačuje zaoblenými, tvrdšími a hladšími zrny, které absorbují méně vody. Charakteristikou malt ve ztvrdlém stavu se zabývali výzkumní pracovníci z Univerzity v Geranadě [14].

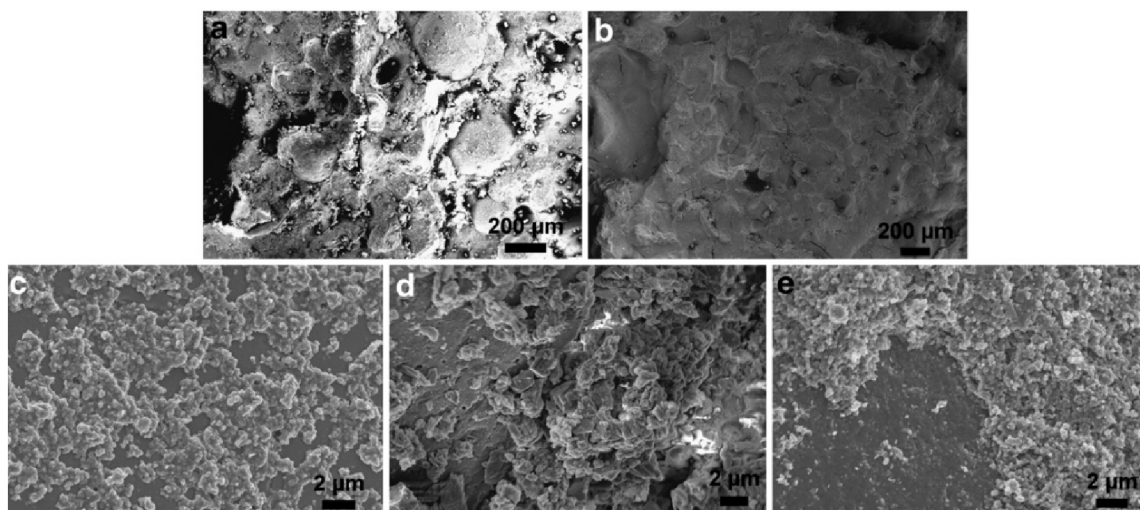
7.2.1 Karbonatační stupeň malt

Podle TGA křivek, se množství portlanditu (P) snížilo. Na druhé straně, množství brucitu (B) zůstává téměř neměnné po celou dobu. V maltách s křemenným kamenivem nebyl zaznamenán hmotnostní úbytek. Vysvětluje se to tím, že krystalický křemen neprochází žádnou transformací v rozmezí teplot během termogravimetrické analýzy [14].

7.2.2 Struktura malty a morfologie

Záznamy z rastrovacího elektronového mikroskopu s vysokou rozlišovací schopností (FESEM) ukazují ztrátu některých křemenných zrn z povrchu vzorků.

Vzorky byly označeny CS a DS viz obr. 14 a, b. Zaoblený a hladký povrch křemičitého kameniva neumožňuje silnou vazbu mezi částicemi matrice viz obr. 14 c, což způsobuje v některých případech segregaci. Lepší soudržnost je u vzorku označených CC a DC a to z důvodu hrubého a více porézního povrchu vápencového kameniva (obr. 14 d, e) [14].



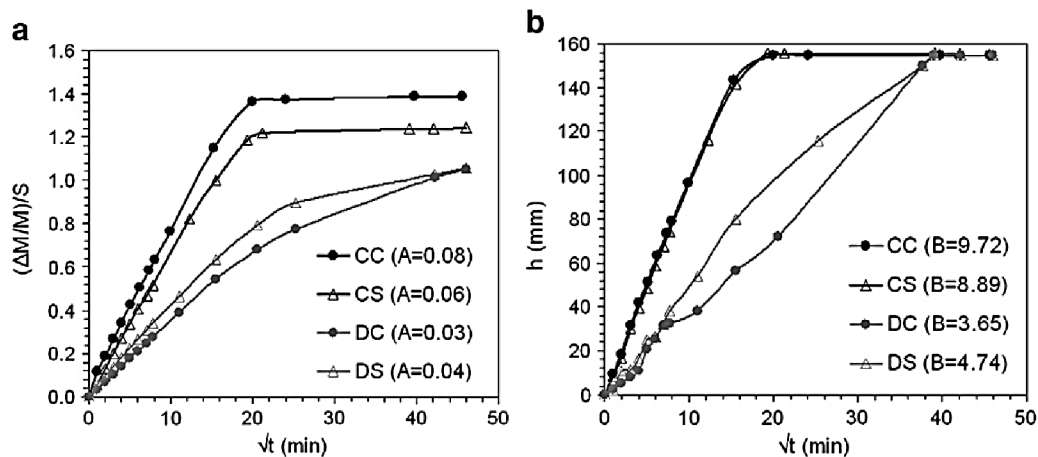
Obr. 14 FESEM obrázky vápnitých (a, d) a dolomitických (b, c, e) vápenných malt: ztráta křemičitého zrna z matrice u vzorků CS (a) a DS (b), soudržnosti mezi maticí a křemičitými (c) a vápenatými (d, e) zrny [14]

7.2.3 Vlhkostní chování

Kapilární sorpce vody

Výsledky kapilární adsorpce jsou uvedeny v grafech na obr. 15 a poukazují na odlišné chování malt z dolomitického a bílého vápna. Vápenná malta s označením CC absorbuje větší množství vody, protože má vyšší pórovitost než vápenná malta s označením CS.

U malt z dolomitického vápna (DC a DS) trvá absorpce vody mnohem déle, než u malt z bílého vápna. Křivka na grafu u obr. 15 není lineární, ale je složena ze dvou částí. Je to z důvodu toho, že malta z dolomitického vápna má dva druhy pórů, a to v poloměru $0.01 < r < 0.5 \mu\text{m}$ a $2 < r < 25 \mu\text{m}$. Tudíž k absorbování vody dochází pomaleji [14].



Obr. 15 Kapilární křivky vápenné a dolomiticky vápenné malty po 60 dnech. Koeficienty nasycení A [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}^{1/2}$] a B [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}^{1/2}$] a – zvýšení hmotnosti vzorků na jednotku plochy, b – výška kapilarity za daný čas [14]

Smrštění a kapacita zadržování vody

Malty z dolomitického vápna mají mnohem větší smrštění než malty z vápna bílého. K plastickému smršťování u malt dochází v důsledku odpařování vody, tudíž snížení objemu. To závisí na množství vody (přebytku) v čerstvé maltě, ale především je to v souvislosti s kapacitou zadržování vody ve vápnu. Obecně platí, že vápno s vyšší povrchovou plochou poskytuje směsi s vyšší viskozitou a lepší kapacitou zadržování vody. Ve skutečnosti vzorky malt s dolomitickým vápnem DC a DS ukázaly vyšší viskozitu a potřebu většího množství vody než vzorky z malt vápenných CC a CS, proto vzorky DC a DS mají větší smrštění [14].

7.2.4 Mechanické chování

Po 28 dnech tvrdnutí malty bylo dosaženo poměrně nízkých pevností viz tab. 1, protože malty jsou v rané fázi karbonatace. U této zkoušky také záleží na podmínkách, kde vzorky tvrdly. Ve vlhkém prostředí dosahují jiných pevností než v suchém prostředí [14].

Tab. 1 Pevnost v tahu za ohybu R_f [MPa] a v tlaku R_c [MPa] po 28 dnech [14]

vzorek	R_f[MPa]	R_c[MPa]
CC	1,43 ± 0,16	1,03 ± 0,03
CS	1,35 ± 0,16	0,05 ± 0,00
DC	1,15 ± 0,16	0,90 ± 0,19
DS	-	-

Výrobní proces dolomitického vápna (tj. ručně nebo průmyslově kalcinovaného a hašeného) a tvrdnutí v daném prostředí (suché nebo vlhké) jsou hlavními příčinami proměnlivosti vlastností malt. První fakt ovlivňuje mikrostrukturu vápna, množství vody a viskozitu čerstvé maltové směsi, druhý fakt ovlivňuje tvorbu různých mineralogických fází a vývoj pevnosti. S ohledem na tento poslední bod, bylo zjištěno, že brucitové částice zůstávají neměnné při karbonataci. Dále bylo zjištěno, že tvorba hydromagnesitu je možná při nízké vlhkosti vzduchu. Tím se nezlepší mechanické pevnosti. Zlepšení mechanických pevností očekávat pouze u dolomitických malt, které jsou vystaveny vlhkosti.

Heterogenní síť pórů dolomitické vápenné malty je charakterizována dle mikropórů, které jsou spojeny do větších útvarů, které se prokázaly jako zásadní u kapilárního chování při kinetickém sušení. To způsobilo velké smrštění a nízké mechanické pevnosti. U této charakteristiky dolomitického vápna se došlo k závěru, že může být daleko náchylnější k povětrnostním vlivům než vápenné malty.

Texturní vlastnosti malt vzhledem k odlišnému typu použitého kameniva jsou obzvláště viditelné. Konkrétně v soudržnosti mezi povrchem zrn a maticí. Lepších výsledků dosahuje vápenné kamenivo (hranaté, drsný a porézní povrch) než kamenivo křemenné (hladké a zaoblených povrch).

Při obnově omítek stávajících objektů je tudíž vhodnější použít suchý vápenný hydrát, jelikož dolomitické vápno má velké smrštění v suchém prostředí. Nicméně je možné snížit smrštění dolomitických malt tím, že se smáčí povrch při nanášení a malta se udržuje ve vlhkém stavu během zrání malty [14].

8 Experiment

Úkolem experimentální části práce bylo zhotovení a zhodnocení malt z bílého a z dolomitického vápna a porovnání jejich vlastností. Poznatky získané v této práci mohou být použity pro návrh receptur pro obnovu historických děl nebo objektů, kde v minulosti dolomitické vápno bylo použito.

U čerstvých malt bylo stanoveno množství vody pomocí stanovení konzistence malty na střešacím stolku. Množství vody bylo voleno tak, aby obě zkoušené malty měly stejný rozliv. U ztvrdlých malt byla stanovena nasákavost, pevnost v tahu za ohybu a v tlaku. Dále byla provedena TG-DTA a RTG analýza.

8.1 Specifikace použitých surovin

8.1.1 Pojivo

Jako pojivo byl použit vápenný hydrát CL 90-S (CH). Jeho technické parametry jsou uvedeny v tab. 2. Dále, byl využit vápenný hydrát dolomitický DL 80-S (D), jehož parametry jsou v tab. 3. Obě pojiva splňují požadavky normy ČSN EN 459-1 [15]

Tab. 2 Technické parametry vápenného hydrátu CL 90-S

BílévápnoCL90-S	m. j.	PožadavekEN	Skutečnost
CaO+MgO	%	min.90	92,0-95,5
ZtohoMgO	%	max.5	0,3-0,6
CO ₂	%	max.4	1,0-3,0
SO ₃	%	max.2	0,1-0,4
Ztrátažiháním	%	-	23,5-25,0
Ca(OH) ₂ rozpustný	%	-	93,0-95,0
Objemovástálost	-	musí vyhovět	vyhovuje
Zbyteknasítě0,2mm	%	max.2	0,0
Zbyteknasítě0,09mm	%	max.7	3,5-5,5
Sypnáhmotnost	kg/m ³	-	330-400

Tab. 3 Technické parametry vápenného hydrátu dolomitického DL 80-S

Váp. hydr. dolomit. DL 80-S	m. j.	Požadavek EN	Skutečnost
CaO+MgO	%	min.80	92,1-96,2
ZtohoMgO	%	max.5	10,0-18,5
CO ₂	%	max.7	4,3 -6,2
SO ₃	%	max.2	0,93
Ztrátažiháním	%	-	3,1-28,3
Ca(OH) ₂ rozpustný	%	-	-
Objemovástálost	-	musí vyhovět	vyhovuje
Zbyteknasítě0,2mm	%	max.2	0,2 - 0,3
Zbyteknasítě0,09mm	%	max.7	2,0 - 4,4
Sypnáhmotnost	kg/m ³	-	376 - 420

8.1.2 Kamenivo

Jako kamenivo byl využit zkušební křemenný písek pro přípravu malt a to frakce PG 1, PG 2 a PG 3 dle normy ČSN 721200 [16]. Tyto frakce byly míchány v hmotnostním poměru 1:1:1. Sítový rozbor jednotlivých frakcí písku je uveden v tab. 4.

Tab. 4 Zrnitost normového zkušebního písku

Velikost [mm]	Propad na sítích (%)		
	PG1	PG2	PG3
4,00	-	99,93	99,85
2,50	-	92,31	0,29
1,00	100,00	3,37	0,02
0,50	75,61	0,64	-
0,25	3,90	0,05	-
0,125	2,41	-	-
0,090	0,24	-	-
0,063	0,05	-	-
0,045	-	-	-

8.1.3 Voda

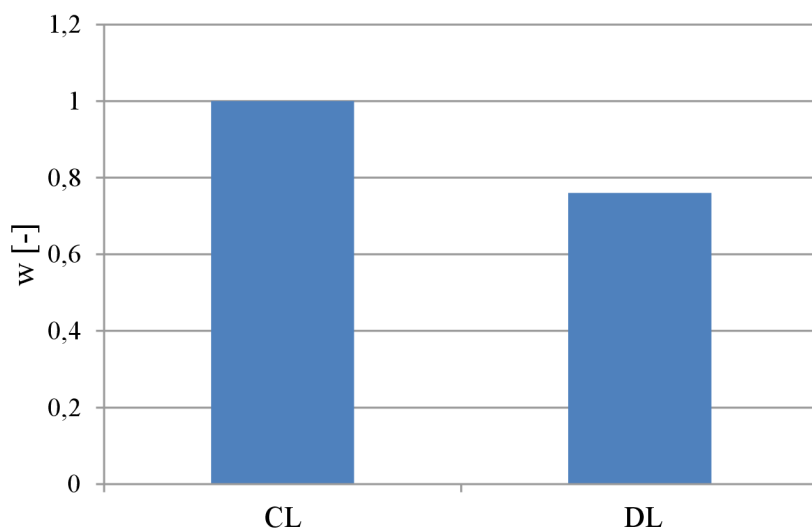
Pro výrobu zkušebních těles byla použita pitná voda z vodovodu. Tato voda splňuje požadavky na vodu záměsovou dle normy ČSN EN 1008 [17].

8.2 Stanovení konzistence čerstvé malty

Stanovení konzistence čerstvé malty bylo provedeno podle normy ČSN EN 1015-3 [18] za použití střešovacího stolku. Pomocí této zkoušky byla zjištěna konzistence čerstvé malty tak, že se změřil průměr koláče ve dvou na sebe kolmých směrech s přesností na 1 mm. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5 s porovnáním na obr. 16. Všechny malty byly míchány s požadavkem stejné konzistence a rozlitím 160 ± 5 mm.

Tab. 5 Rozlití čerstvých malt

vzorky	rozlív [mm]	w[-]
Malta CL	156x155	1,00
Malta DL	156x155	0,76



Obr. 16 Vodní součinitel malt

Stanovení konzistence malt ukázalo, že malta z vápenného hydrátu má větší požadavek na množství záměsové vody, než malta z dolomitického hydrátu. Tato skutečnost může mít důsledky na výsledné pevnosti a další charakteristiky.

8.3 Návrh složení směsí

Pro stanovení a porovnání vlastností malt z vápenného hydrátu (ozn. Malta CL) a dolomitského hydrátu (ozn. Malta DL) byla navržena receptura. Pojivo s kamenivem se míchalo v hmotnostním poměru 1:3. Návrh složení směsi je zaznamenán v tab. 6.

Tab. 6 Receptura

Složka	Malta CL	Malta DL
Vápenný hydrát	592 kg/m ³	-
Vápenný hydrát dolomitický	-	592 kg/m ³
Kamenivo - písek (PGS I+II+III)	1776 kg/m ³	1776 kg/m ³
vodní součinitel w [-]	1	0,76

8.4 Příprava čerstvé směsi a zkušebních těles

Na přípravu čerstvé směsi bylo smícháno kamenivo s pojivem a přidáno odměřené množství vody. Následně byla provedena homogenizace směsi.

Směs byla uložena do forem na výrobu zkušebních těles o rozměrech 40 × 40 × 160 mm dle normy ČSN EN 1015-2 [19]. Po 2 až 4 dnech byla tělesa odformována a uložena v plastových boxech do doby zkoušení při teplotě 21±2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50±5 %.

8.5 Zkouška pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku ztvrdlé malty

Na zkušebních tělesech byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku ztvrdlé malty dle ČSN EN 1015-11 [20]. Pevnosti byly zkoušeny po 7, 28, 90 a 365 dnech. Výsledky jsou uvedeny v tab. 7 a v grafech na obr. 17 a 18.

Pevnost v tahu za ohybu se stanovuje tříbodovým zatěžováním až do porušení zkušebních těles.

Pevnost v tahu za ohybu R_f v N/mm² se vypočte pomocí vzorce:

$$R_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2}$$

kde:

F maximální zatížení na zkušební těleso [N]

l 100 mm vzdálenost mezi osami podpěrných válců [mm]

b šířka zkušebního tělesa [mm]

h výška zkušebního tělesa [mm]

Výsledkem je aritmetický průměr tří pevností v ohybu, který je zaokrouhlen na 0,1 N/mm².

Pevnost v tlaku se zkouší na dvou částech těles, které vznikly po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu.

Pevnost v tlaku R_c v N/mm² se vypočte pomocí vzorce:

$$R_c = \frac{F}{A}$$

kde:

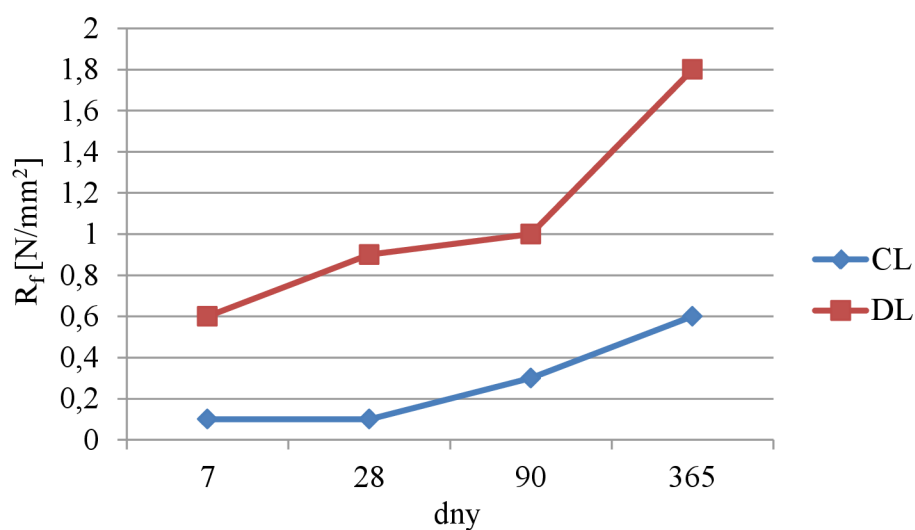
F maximální zatížení na zkušební těleso [N]

A 1600 mm² plocha tlačných destiček [mm²]

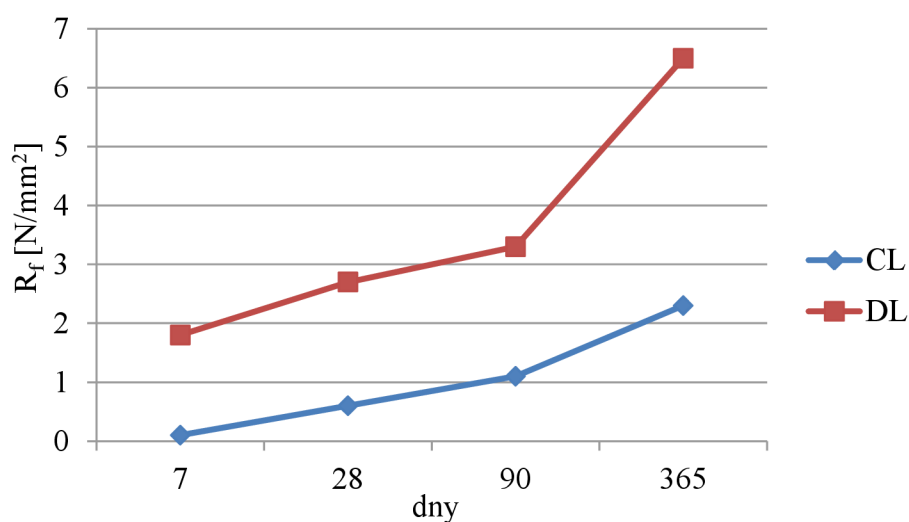
Výsledkem je aritmetický průměr šesti pevností v ohybu, který je zaokrouhlen na 0,1 N/mm².

Tab. 7 Pevnost v tahu za ohybu a v tlaku ztvrdlých malt

vzorky	dny	R_c [N/mm ²]	R_f [N/mm ²]
Malta CL	7	0,1	0,1
Malta DL		1,8	0,6
Malta CL	28	0,6	0,1
Malta DL		2,7	0,9
Malta CL	90	1,1	0,3
Malta DL		3,3	1,0
Malta CL	365	2,3	0,6
Malta DL		6,5	1,8



Obr. 17 Pevnost v tahu za ohybu ztvrdlých malt



Obr. 18 Pevnost v tlaku ztvrdlých malt

Výsledky ukazují na lineární nárůst pevností u malty z vápenného hydrátu CL, jak v tahu za ohybu, tak i pevností v tlaku v čase. Malta z dolomitického hydrátu měla do 90 dnů lineární nárůst pevností, mezi 90. a 365. dnem se pevnosti výrazně zvýšily, a tak se odklonily od lineárního trendu jejich vývinu.

Důvodem vyšších pevností u malt z dolomitického hydrátu je jednak nižší vodní součinitel, druhou příčinu lze hledat v odlišných produktech, které vytvářejí pevnou strukturu malt.

8.6 Nasákavost

Nasákavost byla stanovena po 365 dnech na 3 zkušebních tělesech. Tělesa byla uložena do nádoby s vodou na distanční podložky. Po dobu 24 hodin byla tělesa ponechána ve vodě o teplotě 21 ± 1 °C, po té osušena, zvážena. Po zvážení byla tělesa znovu ponořena do vodní lázně na dobu 4 hodin, aby bylo potvrzeno, že se jejich hmotnost již nemění. Po vysušení do konstantní hmotnosti v sušárně při 105 °C byla tělesa zvážena. Výsledky jsou zaznamenány v tab. 8 a porovnány na obr. 19.

Nasákavost N v % se vypočte pomocí vzorce:

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100$$

kde:

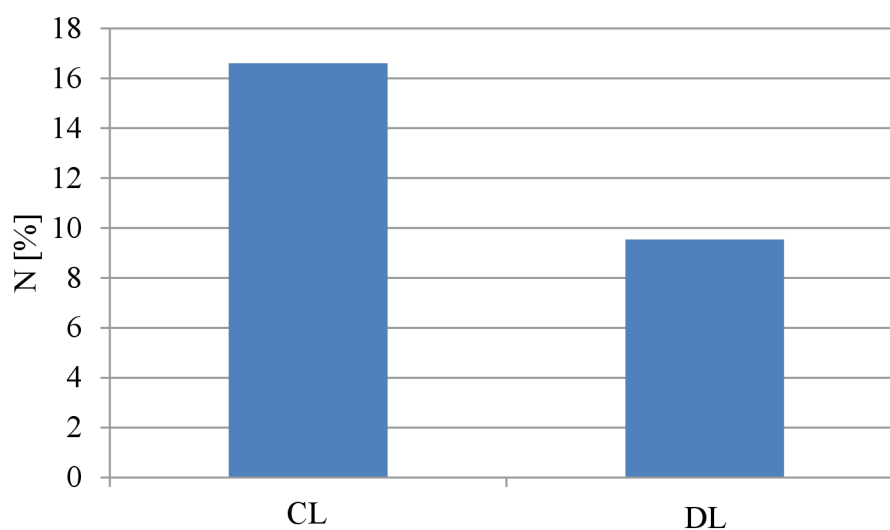
m_n vzorek nasycen vodou [kg]

m_s vysušený vzorek [kg]

Výsledky byly zaokrouhleny na 0,01 %.

Tab. 8 Nasákavost ZM

Vzorek	m_n [g]	m_s [g]	N [%]
CL	485,6	416,4	16,60
DL	519,9	474,6	9,54



Obr. 19 Nasákavost malt

Nasákavost malty CL je téměř dvojnásobná, v porovnání s maltou DL. Těmto výsledkům, které jsou obrazem porozity malt, odpovídaly zjištěné pevnosti. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že malta CL má vyšší nasákavost, tedy i pórovitost, než malta DL.

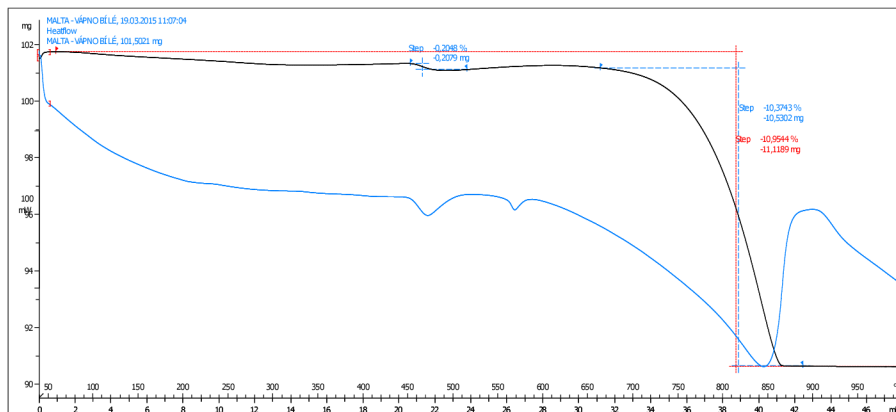
8.7 TG-DTA analýza

Termická analýza umožňuje sledovat změny, které se dějí v dané látce při rostoucí teplotě. DTA křivka znázorňuje endotermický či exotermický děj. Z plochy píků na křivce DTA lze zjistit množství látky, která se tepelným rozkladem uvolní. TG křivka zobrazuje změny hmotnosti daného vzorku, které odpovídají uvolnění složek při rozkladu.

Před analýzou byly vzorky vysušeny a rozmělněny na velmi jemný prach, který beze zbytku prošel sítem 0,045 mm. Při vyhodnocování termoanalytických křivek byly zjištěny a porovnány informace o přítomnosti a množství složek obsažených ve vzorcích.

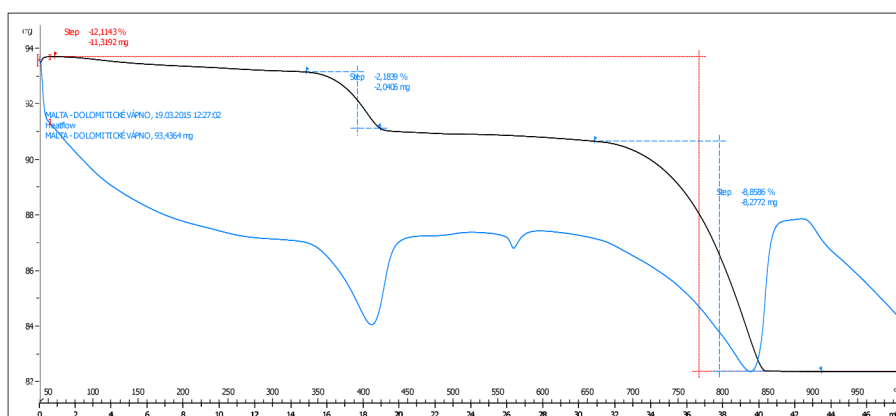
TG-DTA analýza malty CL je zaznamenána na obr. 20. Z DTA křivky lze vyčíst, že úbytek hmotnosti při teplotě 472 °C odpovídá rozkladu 0,856 mg Ca(OH)_2 . To je zbytek

vápna, který do doby zkoušení nebyl zkarbonatovaný. Při 573 °C je zaznamenán endoeffekt, který odpovídá přeměně β -křemene na α -křemen. Úbytek hmotnosti v rozmezích teplot 665 až 860 °C odpovídá rozkladu 23,95 mg CaCO_3 .



Obr. 20 TG-DTA analýza malty CL

Na obr. 21 je uvedena TG-DTA analýza malty DL. V rozmezí teplot 340 až 420 °C se rozkládá hydromagnezit, jak uvádí literatura [21]. V našem případě došlo při této teplotě k rozkladu 3,49 mg hydromagnezitu. Při teplotě 569 °C dochází k endoeffektu, kdy dochází k přeměně β -křemene na α -křemen. Mezi teplotami 655 až 843 °C byl zaznamenán úbytek hmotnosti, který odpovídá rozkladu 18,83 mg CaCO_3 .



Obr. 21 TG-DTA analýza malty DL

Porovnáním obou záznamů z termické analýzy je patrné, že se malty svým složením liší. Tepelný rozklad malty CL je typický pro maltu na bázi bílého vápna a je charakterizován pouze jedním hmotnostním úbytkem, v případě plně zkarbonátovaného

vápna, a to rozkladem kalcitu, CaCO_3 . Je-li přítomno nezkarbonátované vápno ve formě Ca(OH)_2 , pak se objeví při teplotě 470 až 500 °C jeho rozklad, tedy hmotnostní úbytek.

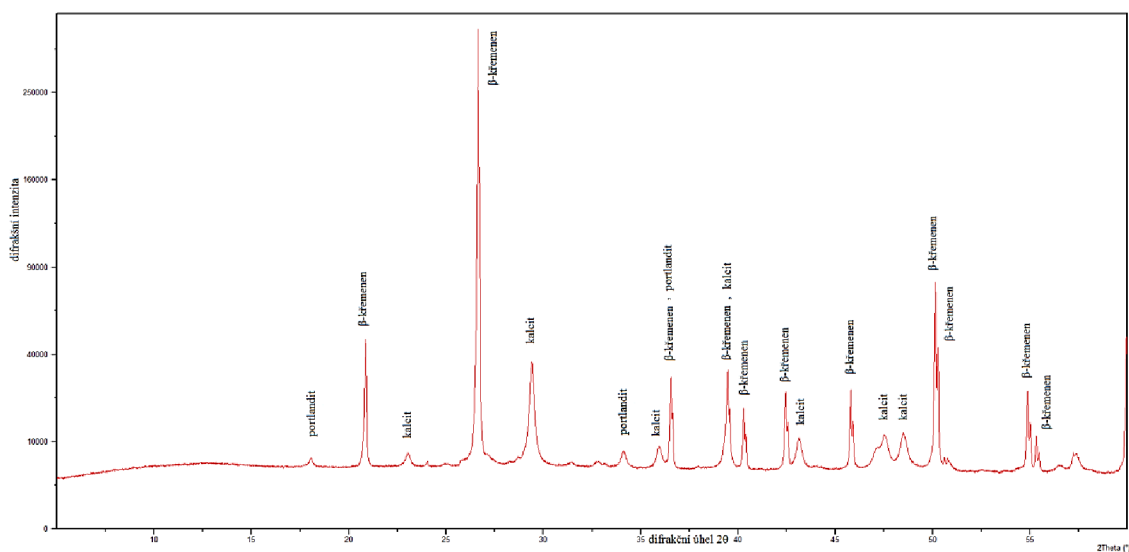
Malta DL obsahuje jako produkt karbonatace hydromagnezit, jehož rozklad nastává v rozmezí teplot 340 až 420 °C. V dostupné literatuře není podrobně popsán rozklad hydromagnezitu, nicméně, dochází k uvolnění vázané vody a rozkladu uhličitanu (podle literatury [22] se MgCO_3 rozkládá již při teplotě 400 °C). Možnost identifikace vzniklých plynů rozkladu hydromagnezitu skýtá termická analýza spojená s FT-IR.

8.8 RTG analýza

Rentgenová difrakční analýza patří mezi základní metody k určování struktury pevných látek, kde každá je zastoupena jedinečným difraktogramem dle kterého je možné je identifikovat. Tato metoda je založena na interakci daného záření s elektrony atomu v bezfotonovém rozptylu. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalové mřížce dochází po rozptylu a následné interferenci záření ke vzniku difrakčních píků.

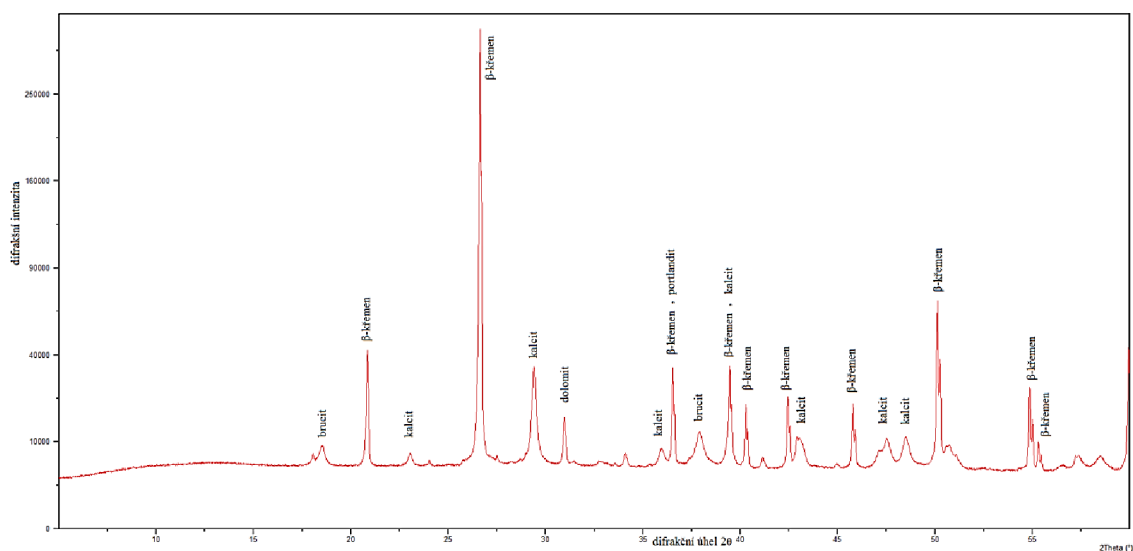
Pomocí RTG analýzy bylo zjištěno mineralogické složení malty CL a DL. Tyto údaje jsou zaznamenány v difraktogramu.

RTG analýza malty CL je zaznamenána na obr. 22. Na difraktogramu lze vyčíst složky β -křemene, kalcitu a portlanditu. β -křemen je složkou použitého kameniva tedy křemenného písku. Přítomnost kalcitu a portlanditu poukazuje na použité bílé vápno jako pojivo.



Obr. 22 RTG analýza malty CL

Na obr. 23 je uvedena RTG analýza DL malty. Kdy hlavními mineralogickými složkami jsou β -křemen, kalcit, brucit, hydromagnezit a portlandit. Existence brucitu a hydromagnezitu je důkazem charakteru použitého pojiva tedy dolomitického vápna. Přítomnost ostatních složek je vysvětlena stejně jako u předchozího záznamu.



Obr. 23 Obr. 22 RTG analýza malty DL

Z RTG analýzy byly vyvozeny stejné závěry jako z DTA analýzy, tedy se prokázala původnost dolomitického vápna za pomoci existence brucitu a hydromagnezitu.

9 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo definovat a získat informace o vlastnostech malt s dolomitickým vápnem a porovnat je s maltami vápennými. Metody použité za účelem studia vlastností daných malt byly nedestruktivního i destruktivního charakteru.

Mezi nedestruktivní metody patřilo stanovení konzistence čerstvé směsi na střešacím stolku s rozlitem 160 ± 5 mm. Větší vodní součinitel byl pozorován u směsi s vápenným hydrátem. Díky stanovení vodního součinitele mohla být navržena receptura pro dané malty a následně zhotoveny zkušební tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm.

Dále byla stanovena nasákavost ztvrdlých malt po 365 dnech. Pomocí této zkoušky byla zjištěna nižší pórovitost malty s dolomitickým vápnem. Tato skutečnost se také projevila u stanovení pevností, jak v tahu za ohybu, tak i u pevnosti v tlaku.

Další metodou byla TG-DTA analýza. Z grafů termogravimetrické analýzy bylo patrné, že se malty svým složením odlišují. Na obou grafech bylo pozorováno použití křemenného písku, kdy při teplotě kolem 570 °C docházelo k přeměně β -křemene na α -křemen. U vápenné malty byl zaznamenán pokles hmotnosti při teplotě 472 °C, který představuje rozklad Ca(OH)_2 . Další úbytek hmotnosti byl zaznamenán mezi teplotami 665 až 860 °C, který odpovídá rozkladu CaCO_3 . Při TG-DTA analýze u malty s dolomitickým vápnem byl zjištěn rozklad hydromagnezitu v rozmezí teplot 340 až 420 °C. Mezi teplotami 655 až 843 °C byl zaznamenán rozklad CaCO_3 . Zde se naskýtá domněnka, že karbonatace hydromagnezitu byla jednou z příčin, která má za následek vyšší pevnost v tlaku a tahu za ohybu u malt s dolomitickým vápnem.

Poslední nedestruktivní metodou byla RTG analýza. Tato analýza potvrdila výsledky zjištěné již u DTA analýzy. Rozdílem mezi maltami CL a DL byla přítomnost brucitu a dolomitu v DL maltě.

Mezi použité destruktivní metody patřilo měření pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku. Vyšší pevnosti v průběhu 7, 28, 90 a 365 dnech byly zaznamenány u

malt s dolomitickým vápnem. Tento jev byl očekáván, jednak z důvodu nižšího vodního součinitele, ale také z důvodu nižší nasákavosti, tudíž nižší porozity dané malty.

Na základě výše uvedených skutečností lze konstatovat, že provedené zkoušky na maltách s dolomitickým vápnem ukázaly vyšší pevnosti. Tyto malty se jeví jako vhodný materiál nejen pro obnovu historických objektů, tam, kde dolomitické vápno v minulosti bylo použito, ale také i jako materiál, který může být použit ve stavebnictví v dnešní době. Je třeba podotknout, že při obnově historických objektů je vždy nutné respektovat výsledky provedených stavebně-technických průzkumů a složení daných malt, které se při obnově musí blížit vlastnostem původní malty.

Seznam literatury

- [1] MONTOYA, C. Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa Mar'ia deZamarce in Navarra (Spain): comparison with simulated standards. *Thermochimica Acta*, Vol. 398, 2003, p. 107-122
- [2] VILLASEÑOR, I. Technology and decay of magnesian lime plasters: the sculptures of the funerary crypt of Palenque. Mexico. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 35, 2008, p. 1030-1039
- [3] VELEBIL, D. Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$ a ankerit, $CaFe(CO_3)_2$. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/dolomit>
- [4] *Ročenka nerostných surovin 2004*. Česká geologická služba – Geofond. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy03/html/dolomit.htm
- [5] ROJKOVIČ, I. *Nerostné suroviny*. Univerzita Komenského, Bratislava, 2006, 179 s
- [6] VÁVRA, V. *Dolomit karbonát– bezvodé karbonáty – skupina dolomitu*. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/karbonaty/dolomit.html>
- [7] Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách. *Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého*. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf>
- [8] OLEJKO, Š. *Technológia stvrdzovanie pitnej vody*. [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.smv.cz/res/archive/013/001563.pdf>
- [9] ŽÁČEK, M. *Výroba vápna*. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: <http://vyvap.xf.cz/>
- [10] LANAS, J. Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta*, Vol. 423, 2004, p. 1-12
- [11] BERUTO, D. T. Calcium carbonate binding mechanisms in the setting of calcium and calcium–magnesium putty-limes. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 6, 2005, p. 123-132
- [12] LANAS, J. Dolomitic limes: thermal decomposition of nesquehonite. *Thermochimica Acta*, Vol. 421, 2004, p. 123-132

- [13] LANAS, J. Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, p. 951-960
- [14] ARIZZI, J. The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical-mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012, p. 818-826
- [15] ČSN EN 459-1 Stavební vápno – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody. Platnost od 1. 4. 2011.
- [16] ČSN 721200 Křemenné písky. Základní technické požadavky.
- [17] ČSN EN 1008 Záměšová voda do betonu – Specifikace odběru vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměšové vody do betonu. Platnost od 1. 5. 2003.
- [18] ČSN EN 1015-3 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím strásacího stolku). Platnost od 1. 3. 2000.
- [19] ČSN EN 1015-2 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 2: Odběr základních vzorků malt a příprava zkušebních malt. Platnost od 1. 10. 1999.
- [20] ČSN EN 1015-11 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Platnost od 1. 6. 2000.
- [21] NARDINI, I. Composition and technology of historical stuccoes coming from Grimani Palace in Venice (Italy), *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 8, 2007, p. 61-64
- [22] REMY, Heinrich, Anorganická chemie, I. Díl. Praha: SNTL, 1961, s. 290.

Seznam zkratk

TGA	termogravimetrie
DTA	diferenční termická analýza
HY	hydromagnezit
XRD	rentgenová difrakce
C	kalcit
ČR	Česká republika
LCD	kalcinovaný dolomit
TG	termická analýza
CL	malta z vápenného hydrátu

DL	malta z dolomitického hydrátu
FESEM	emisní skenovací elektronová mikroskopie
RTG	rentgenová analýza
ZM	ztvrdlá malta
FT-IR	Fourier transform infrared

Seznam obrázků

Obr. 1	Místa odběru vzorků z kostela Maria de Zamarce [1]	10
Obr. 2	XRD směsí HY + kalcitu (C) připravených v různých hmotnostních poměrech [1]	11
Obr. 3	Umístění Palenque [2].....	11
Obr. 4	Socha na stěně krypty The Temple of the Inscriptions [2]	12
Obr. 5	Řez chrámem [2]	12
Obr. 6	Evidovaná ložiska v ČR 1- Bohdaneč, 2- Lánov, 3- Bystročice, 4- Čelechovice na Hané, 5- Hněvotín, 6- Horní Rokytnice, 7- Jesenný-Skalka, 8- Koberovy, 9 - Kryštofovo Údolí, 10- Křížlice, 11- Machnín-Karlov, 12- Podmokly [4]	14
Obr. 7	Zdroje dolomitu na Slovensku 1- Chočský příkrov, Velká Fatra, Nízké Tatry; 2- Strážovské vrchy [5]	15
Obr. 8	Výrobní proces vápna [7].....	17
Obr. 9	Schémat vybraných šachtových pecí: a) - šachtová pec se smíšenou vsázkou, b) - regenerativní šachtová pec, c) - prstencová šachtová pec [7]	19
Obr. 10	XRD analýza dolomitického vápna po hydrataci v čase. B: brucit C: kalcit, CH: portlandit, P: periclas, L: oxid vápenatý [10].....	22
Obr. 11	Pevnost v tlaku a tahu za ohybu pro různé poměry dolomitického vápna a kameniva [13]	24
Obr. 12	XRD analýza pro poměr míchání 1:1 za a) 28 dnů; b) 365 dnů. D: dolomit [13]	24
Obr. 13	X-ray difrakce z vápenných (CL) a dolomitických (DL) malt: P-portlandit, B-brucit, C-kalcit [14].....	28

Obr. 14 FESEM obrázky vápenných (a, d) a dolomitických (b, c, e) vápenných malt: ztráta křemičitého zrna z matrice u vzorků CS (a) a DS (b), soudržnosti mezi matricí a křemičitými (c) a vápenatými (d, e) zrny [14]	29
Obr. 15 Kapilární křivky vápenné a dolomiticky vápenné malty po 60 dnech. Koeficienty nasycení A [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}^{1/2}$] a B [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}^{1/2}$] a – zvýšení hmotnosti vzorků na jednotku plochy, b – výška kapilarity za daný čas [14]	30
Obr. 16 Vodní součinitel malt	34
Obr. 17 Pevnost v tahu za ohybu ztvrdlých malt	37
Obr. 18 Pevnost v tlaku ztvrdlých malt	37
Obr. 19 Nasákavost malt	39
Obr. 20 TG-DTA analýza malty CL	40
Obr. 21 TG-DTA analýza malty DL	40
Obr. 22 RTG analýza malty CL	42
Obr. 23 RTG analýza malty DL	42

Seznam tabulek

Tab. 1 Pevnost v tahu za ohybu R_f [MPa] a v tlaku R_c [MPa] po 28 dnech [14]	31
Tab. 2 Technické parametry vápenného hydrátu CL 90-S	32
Tab. 3 Technické parametry vápenného hydrátu dolomitického DL 80-S	33
Tab. 4 Zrnitost normového zkušebního písku	33
Tab. 5 Rozlití čerstvých malt	34
Tab. 6 Receptura	35
Tab. 7 Pevnost v tahu za ohybu a v tlaku ztvrdlých malt	36
Tab. 8 Nasákavost ZM	38