

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

KLOKNERŮV ÚSTAV



Změny vlastností hydraulických vápenných pojiv
vlivem zrychleného stárnutí

Disertační práce

Mgr. Dita Frankeová

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

KLOKNERŮV ÚSTAV



Změny vlastností hydraulických vápenných pojiv vlivem
zrychleného stárnutí

Changes in the properties of hydraulic lime binders due
to accelerated aging

Disertační práce

Doctoral thesis

Mgr. Dita Frankeová

Doktorský studijní program: P 3607 Stavební inženýrství

Studijní obor: Nauka o nekovových materiálech a stavebních hmotách

Školitel: Ing. Miroslav Vokáč, Ph.D.

Praha, 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracovala samostatně a obsah práce nebyl předložen k jiným akademickým nebo profesním řízením. Potvrzuji, že tato disertační práce byla vytvořena v souladu se všemi závaznými pravidly. Prohlašuji, že práce vznikla jako součást doktorského studia, do kterého jsem řádně zapsán.

V Praze, září 2021

Mgr. Dita Frankeová

Abstrakt

Vápenná (především hydraulická) pojiva procházejí v dlouhočasovém horizontu transformačním procesem, kdy se vlivem působení vzdušného CO₂ a vlhkosti mění mineralogické složení i pórový systém. Stanovení výchozí kvality pojiva historické malty prováděné v rámci průzkumu před restaurátorským zásahem je tím značně ztíženo. Předložená disertační práce je souhrnem experimentálního výzkumu zaměřeného na sledování změn chemicko-mineralogických a fyzikálních vlastností vzorků vápenných malt po vystavení zrychlenému stárnutí. V teoretické části je prezentováno rešeršní shrnutí stavu problematiky identifikace historických vápenných pojiv. V rámci experimentální části práce byl testován soubor šesti malt s pojivy různé kvality ve třech režimech zrychleného stárnutí zahrnujících různé koncentrace oxidu uhličitého a vliv přítomnosti kapalné vody. Po 30 a 180 dnech bylo provedeno zhodnocení vlivu jednotlivých režimů na mineralogické složení (TGA/MS, XRD, NMR, Ramanova spektroskopie), porézní systém (MIP, N₂ fyzisorpce), mechanickou pevnost a mikrostrukturu (SEM/EDS).

Klíčová slova: historická vápenná pojiva, přirozeně hydraulické vápno, karbonatace, dekalifikace, zrychlené stárnutí, TGA/MS, XRD, SEM/EDS, MIP, N₂ fyzisorpce.

Abstract

Lime (primarily hydraulic) binders undergo a transformation process in the long term when the mineralogical composition and the pore system change due to the action of atmospheric CO₂ and moisture. The determination of the initial binder quality of the historic mortar carried out within the survey before the restoration intervention is thus considerably more difficult. The presented dissertation summarizes experimental research aimed at monitoring changes in chemical-mineralogical and physical properties of lime mortar samples after exposure to accelerated aging. The theoretical part presents a research summary of the state of identification of historical lime binders. In the experimental part of the work, a set of six mortars with binders of different quality was tested in three modes of accelerated aging, including various concentrations of carbon dioxide and the effect of the presence of liquid water. After 30 and 180 days, the influence of individual regimes on mineralogical composition (TGA / MS, XRD, NMR, Raman spectroscopy), porous system (MIP, N₂ physisorption), mechanical strength, and microstructure (SEM/EDS) was evaluated.

Keywords: historic lime binder, natural hydraulic lime, carbonation, decalcification, accelerated aging, TGA / MS, XRD, SEM / EDS, MIP, N₂ physisorption.

Obsah

1	Úvod	10
1.1	Předmět výzkumu.....	10
1.2	Zaměření práce.....	11
2	Cíle disertační práce	12
3	Teoretická část	13
3.1	Složení vápenných malt.....	13
3.1.1	Pojiva vápenných malt.....	13
3.1.1.1	Vývoj vápenných pojiv.....	13
3.1.1.2	Rozdělení vápenných pojiv.....	15
3.1.1.2.1	Pojiva získaná pálením vápenců.....	15
3.1.1.2.2	Vápenná pojiva s přísadou purolánů	18
3.1.2	Plniva malt	19
3.1.3	Přísady do malt.....	19
3.2	Příprava a zrání vápenných malt	20
3.3	Stárnutí a degradace vápenných malt.....	22
3.3.1	Fyzikální degradace	22
3.3.2	Chemická degradace	24
3.3.3	Stárnutí hydraulického pojiva.....	25
3.4	Analýza historických malt – její možnosti a omezení.....	28
3.4.1	Odběr vzorku	29
3.4.2	Separace pojiva	30
3.4.3	Metody analýzy historických malt.....	30
3.4.3.1	Určení mineralogického složení pojiva.....	31
3.4.3.1.1	TERMICKÁ ANALÝZA (TGA/DTG)	31
3.4.3.1.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM/EDS).....	32
3.4.3.1.3	RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	33
3.4.3.1.4	RENTGENOVÁ FLUORESCENCE (XRF)	34
3.4.3.1.5	RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	34
3.4.3.1.6	NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR)	34
3.4.3.2	Charakterizace pórového systému	35
3.4.3.2.1	RTUŽOVÁ POROZIMETRIE (MIP).....	36
3.4.3.2.2	N ₂ FYZISORPCE.....	37
3.4.3.3	Stanovení mechanické pevnosti.....	37
4	pozorování projevů stárnutí hydraulického pojiva na vzorcích historických malt.....	40

4.1	Popis vzorků.....	40
4.2	Termická analýza (TGA/DTG).....	41
4.3	Elektronová mikroskopie (SEM/EDS).....	43
4.4	Dílčí závěry.....	46
5	Experimentální část – zrychlené stárnutí vápenných pojiv	47
5.1	Složení maltových směsí.....	47
5.2	Příprava zkušebních vzorků	50
5.3	Podmínky zrychleného stárnutí vzorků	52
5.4	Experimentální metody	54
5.4.1	Termická analýza (TGA/MS)	54
5.4.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS)	55
5.4.3	Rentgenová difrakce (XRD).....	56
5.4.4	Rentgenová fluorescence (XRF).....	56
5.4.5	Ramanova spektroskopie	56
5.4.6	Rtuťová porozimetrie (MIP).....	57
5.4.7	N ₂ fyzisorpce	57
5.4.8	Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	57
5.4.9	Pevnost v tahu za ohybu.....	58
6	Výsledky.....	60
6.1	Malty s pojivem na bázi vzdušného vápna M1 a M5	60
6.1.1	Chemicko-mineralogické vlastnosti.....	60
6.1.2	Fyzikálně-mechanické vlastnosti	66
6.1.3	Charakterizace mikrostruktury	70
6.2	Malty s pojivem na bázi přirozeně hydraulického vápna M2 a M3	76
6.2.1	Chemicko-mineralogické vlastnosti.....	76
6.2.2	Fyzikálně-mechanické vlastnosti	84
6.2.3	Charakterizace mikrostruktury	88
6.3	Malty s pojivem na bázi cementů M4 a M6	96
6.3.1	Chemicko-mineralogické vlastnosti.....	96
6.3.2	Fyzikálně-mechanické vlastnosti	102
6.3.3	Charakterizace mikrostruktury	105
7	Diskuse.....	110
7.1	Pozorované změny ve vlastnostech pojiv malt vystavených zrychlenému stárnutí	110
7.1.1	Malty na bázi vzdušného vápna	110
7.1.2	Malty na bázi přirozeně hydraulického vápna	111

7.1.3	Malty na bázi cementového pojiva	113
7.2	Zhodnocení použitých metod.....	113

1 ÚVOD

1.1 PŘEDMĚT VÝZKUMU

Zkoušení a analýzy stavebních materiálů jsou častou úlohou nejen v moderním stavebnictví, ale i v oblasti péče o památky a historické stavební objekty. Nejrůznější vlastnosti historických materiálů (technické, historické, estetické) jsou zájmem a důležitým informačním zdrojem pro řadu oborů a profesí působících ve sféře ochrany kulturního dědictví.

Nejčastějším důvodem pro rozbor historického materiálu je připravovaná oprava objektu. Materiály a technologie, které mají být použity pro restaurování nebo konzervaci památky, jsou konfrontovány se zjištěnými vlastnostmi dochovaného materiálu. Podle současného pojetí, vycházejícího z Benátské charty z roku 1964, je cílem restaurování zachovat a odhalit estetické a historické hodnoty památky (). To je možné provedením tzv. kompatibilního zásahu, jež je proveden na základě zjištění materiálových charakteristik opravovaného materiálu. Při provádění oprav se zásah hodnotí z několika hledisek, které zahrnují kritéria na shodu v estetických kvalitách opravy (barevnost, textura, vzhled povrchu), v materiálovém složení a shodě ve fyzikálně-mechanických vlastnostech navrženého opravného systému a historického podkladu. Všechna uvedená hlediska by měla vycházet z poznání tmeleného substrátu (horniny, malty, stavebních prvků), zejména jejího chemického, fázového složení a mikrostruktury (Tišlová, 2016).

Dalšími běžnými důvody pro zkoušení a analýzy historických stavebních materiálů jsou účely diagnostické a dokumentační. Dokumentace vzhledu a vlastností dochovaného historického materiálu je základní úlohou v oblasti péče o kulturní dědictví. Diagnostika materiálu se zaměřuje na jeho aktuální stav, na defekty, příčiny a mechanismy poškozování zkoumaného materiálu (Slížková, 2009).

Z hlediska zachování stavebních objektů má významnou roli trvanlivost použitých stavebních pojiv. Analýzy dochovaných malt, omítek i podlah ukazují, že od raného středověku byla používána kvalitní a trvanlivá vápenná pojiva (Válek, 2015). Tato historická pojiva se svými vlastnostmi liší od dnešních složením výchozích surovin i technologickým postupem při výrobě. Nejvýznamnější skupinou

trvanlivých pojiv používaných do přelomu 19. a 20. století jsou přirozeně hydraulická vápna, vyráběná výpalem zahliněných nebo křemičitých vápenců. Hydraulická vápna byla používána jako pojivo rychleji tuhnoucí než vápno vzdušné, pojivo tuhnoucí i ve vlhku a pod vodou a dosahující vyšších pevností ve srovnání s vápnem vzdušným.

V České republice se v současnosti hydraulická vápna nevyrábějí. To činí komplikace zejména v památkové péči, protože v minulosti používaná vápenná pojiva měla vždy větší či menší příměs hydraulických složek. Zároveň je dnes, při rekonstrukci historických staveb, kladen velký důraz na to, aby se renovační materiál svým složením a vlastnostmi co nejvíce podobal původně použitým materiálům. Hydraulické vápno pro rekonstrukci památek lze tedy zajistit buď dovozem (např. z Anglie) nebo přidavkem hydraulických či pucolánových složek (např. metakaolinu) do vzdušného vápna.

1.2 ZAMĚŘENÍ PRÁCE

Znalost materiálových vlastností je zásadní pro poznání a odhad stupně degradace, ale také pro plánování určitého konzervačního nebo restaurátorského zásahu z hlediska provedení kompatibilního zásahu. Během desetileté praxe v oboru analýzy historických stavebních materiálů jsem pozorovala, že vápenná (především hydraulická) pojiva procházejí v dlouhočasovém horizontu transformačním procesem, kdy se mění mineralogické složení i pórový systém a určení výchozí kvality pojiva je tím značně ztíženo. Ve své práci bych se chtěla zaměřit na sledování těchto změn v modelových vzorcích vápenných malt různé kvality. Vlivem dlouhodobého působení atmosférických vlivů (především oxidu uhličitého a vody) na vápenné pojivo malt dochází k přeměně jednotlivých mineralogických fází a tím i ke změně mikrostruktury. Tyto změny ovlivňují transport vody a vodní páry vápenným pojivem a tím i jeho trvanlivost. Porozumění procesům stárnutí vápenných pojiv by vedlo ke zpřesnění interpretace výsledků analýz prováděných v rámci průzkumů před zásahem restaurátorů a konzervátorů.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cíle předložené disertační práce jsou:

1. Rešeršní shrnutí stavu problematiky identifikace historických vápenných pojiv na základě dostupné literatury.
2. Popis vývoje mineralogických fází ve vápenných maltách do stáří 6 měsíců v prostředích s různou relativní vlhkostí a různým obsahem oxidu uhličitého.
3. Zjištění vlivu prostředí na krystalizaci jednotlivých modifikací CaCO_3 .
4. Sledování změn ve fyzikálně mechanických vlastnostech zkoumaných maltových směsí po vystavení různým režimům zrychleného stárnutí, zejména změn v porézním systému malt.
5. Porovnání vlastností laboratorních a historických vzorků.

Pracovní etapy experimentální činnosti potřebné k naplnění cílů disertační práce:

1. Příprava zkušebních těles s různými pojivy:
 - Vzdušné vápno
 - Přirozeně hydraulické vápno
 - Cementová pojiva
2. Experiment zrychleného stárnutí vzorků malt, vytvoření tří sad vzorků vystavených různým režimům (zvýšená koncentrace CO_2 , cyklické provlhčování).
3. Analýza vzorků ve stáří 0, 30 a 180 dní se zaměřením na stanovení
 - mineralogického složení pojiva (TA, XRD, SEM, Raman)
 - celkové porozity a distribuce velikosti pórů (MIP, CT)
 - mechanických vlastností (pevnost v tahu za ohybu)
4. Vyhodnocení a diskuse výsledků, formulace závěrů.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 SLOŽENÍ VÁPENNÝCH MALT

Malta je kompozitní materiál, který se připravuje smísením drobného kameniva, pojiva (příp. i přísad a příměsí) s vodou na požadovanou konzistenci (Svoboda, 2005).

3.1.1 Pojiva vápenných malt

3.1.1.1 Vývoj vápenných pojiv

Termínem pojiva se označují látky, které mají schopnost spojit nesoudržná zrna různých látek v soudržnou, kompaktní hmotu. První fází zpevňovacího procesu je tuhnutí, kdy tekutá nebo kašovitá hmota ztrácí svoji původní zpracovatelnost a postupně nabývá charakteru pevné látky. V následné fázi tvrdnutí pak vzniklá pevná látka postupně získává vyšší pevnost, která je potřebná při praktickém použití pojiva v konkrétní stavební aplikaci (Jirásek, 2008). Pokud není tvorba kompaktní hmoty spojena s chemickými reakcemi, jedná se o mechanická pojiva – např. hlíny, asfalty, dehty. Tyto přírodní materiály, jejichž použití nevyžadovalo žádnou technologickou přípravu, patří mezi historicky nejstarší stavební pojiva. Naproti tomu chemickými pojivy označujeme anorganická pojiva, která získáváme vypálením vhodné horniny a jejichž proces tuhnutí je spojen s chemickými změnami.

Technologie pálení vápna a sádry byla člověkem objevena již v pravěku. Nejstarší nalezené památky (nátěry stěn a podlah, skladovací nádoby) pocházejí z období cca 12 000–6 000 př. n. l. z archeologických lokalit Středního Východu na území dnešního Turecka, Libanonu, Jordánska (Kingery, 1988). Egypťané používali sádru k přípravě zdící malty při stavbě pyramid (cca 3000 př.n.l.) i jako pojivo omítkových směsí. Ačkoli někteří autoři připouštějí i použití vápenného pojiva v tomto období (Borrelli, 1996), obecně se předpokládá výroba omítek z páleného vápna až v ptolemaiovském období (po roce 285 př. n. l.). Rozmach vápenných technologií nastal v období Starověkého Řecka a zejména v období římského impéria (8. stol. př. n. l. - 5. stol. n. l.). Římané vyvinuli výrobu hydraulického pojiva smísením vápna s přírodními pucolány (sopečný popel z Pozzuoli) nebo drcenými cihlami (Vitruvius, 1953). Počátek použití pucolánových pojiv se datuje okolo roku 200 př. n. l. Mnohé přístavní hráze, akvadukty a mosty postavené touto technologií se zachovaly až do dnešní doby. Se zánikem římské říše byla znalost výroby hydraulických pojiv (viz 2.1.1.2) zapomenuta a byla znovu objevena až v souvislosti s novodobými výzkumy a pokusy. Místo hydraulicky aktivních surovin byly vápenné malty modifikovány organickými přísadami (Hošek, 2007). V době rané industriální éry lidé začali experimentovat ve snaze vyvinout odolné a trvanlivé vápenné pojivo. John Smeaton kolem roku 1756 jako první přisoudil hydraulické vlastnosti vápna přítomnosti jílových nečistot ve vápenci (Hughes, 2003). Později Louis

Vicat (1837), zavedl termín hydraulického vápna a rozdělil vápna do pěti kategorií na základě jejich hydraulicity. Ve své rozsáhlé experimentální činnosti se také zabýval výrobou „uměle“ vytvořeného hydraulického vápna smísením vápence a jílu před výpalem. V roce 1796 byl Jamesovi Parkerovi udělen patent na výrobu „románského cementu“, což bylo přirozeně silně hydraulické vápno vypalované při teplotách do 1250°C. Po celé 19. století bylo toto pojivo dominantním materiálem pro zhotovování štukových ozdob historizujících a secesních fasád. Od poloviny 19. století románský cement v Anglii začal nahrazovat portlandský cement, ve zbytku Evropy se tento vývoj odehrál až o 50 let později a skončil přibližně v čase první světové války, kdy byly románské cementy z trhu prakticky vytěsněny (Románský cement - téměř zapomenutý historický stavební materiál, 2011). Ačkoliv se vývojem hydraulických pojiv zabývalo více vědců, patent na výrobu portlandského cementu byl udělen roku 1824 Johnu Aspdinovi. Název byl odvozen od šedo-zelenavého pískovce z blízkosti města Portlandu, jemuž se beton s tímto pojivem podobal. Během výpalu však Aspdin nedosahoval úplného slinutí (viz 2.1.1.2.1) a jeho cement se spíše podobal románskému než portlandskému v dnešním slova smyslu (Bárta, 1961). Technologicky vývoj portlandského slínku dokončil Isaac Charles Johnson v roce 1844, přičemž upozornil na důležitost zachování přesného poměru surovin a zajištění potřebné teploty výpalu (nad 1350°C).

Na našem území se dochovaly doklady použití vápna jako materiálu použitého na výrobu omítek na vnitřní stěny domu v Libenicích u Kolína v období mladšího neolitu, ale velký rozmach vápenných technologií nastává až s příchodem křesťanství v 9. století a s potřebou výstavby kamenných církevních staveb. V archeologických nálezech jsou zastoupeny fragmenty exteriérových i interiérových omítek, zdících malt i litých maltových podlah (Maříková-Kubková, 2015). Nejrozsáhlejším slovanským archeologickým nalezištěm v České republice je lokalita velkomoravského hradiště v Mikulčicích. V areálu obehnaném opevněním (valy) zde byly nalezeny základy velmožského paláce, dvanácti kostelů, tři mosty a pohřebiště čítající přes 2 500 hrobů (2019). Středověcí stavitelé neměli k dispozici vysoce trvanlivá pojiva ani sofistikovaná aditiva, a proto k přípravě odolných maltových směsí využívali dokonalé znalosti dostupných přírodních materiálů a optimálních technologických procesů jejich zpracování. Tyto empirické poznatky byly tajemstvím jednotlivých pracovních skupin - hutí, kde se získané informace hromadily a předávaly z generace na generaci. Stavební hutě vznikaly poblíž každé velké stavby, zejména v blízkosti královských hradů. Nejrozšířenějším pojivem bylo přirozeně hydraulické vápno získané vypálením vápenců s určitým podílem jílové složky. Složení vápenců je charakteristické pro danou lokalitu a proto místní označení výsledného vápenného pojiva vyjadřuje i jeho kvalitu. Od 16. století se vyváželo se do mnohých významných měst tehdejší Evropy silně hydraulické vápno vyráběné v Braníku pod názvem Pasta di Praga (Láník J., 2001). V 19. století, po vynalezení principu výroby portlandského cementu, se zpočátku portlandský cement do Čech dovážel

z Anglie, méně z Německa. První pokus o výrobu portlandského cementu v Čechách podnikl v r. 1860 Ferdinand Bárta v Hlubočepích. První cementárna v Čechách byla založena v Bohosudově roku 1865, následovaly další cementárny v okolí Prahy - v Podolí (1870), Radotíně (1872) a Berouně (1900) (Bárta, 1961). Zavedení portlandského cementu do stavební praxe na konci 19. století umožnilo vytvářet materiály imitující kámen a nevyžadující další povrchovou úpravu (nátěr). Pohledové vápeno-cementové omítky s příměsí různě barevného drceného kameniva a pigmentů splňovaly estetické požadavky doby a často spoluvytvářely výtvarné řešení fasád budov postavených v první polovině 20. století.

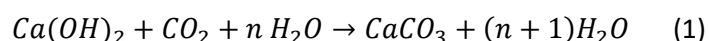
3.1.1.2 Rozdělení vápenných pojiv

V textu jsou kromě chemických vzorců minerálů uváděny i vzorce zapsané pomocí zkratk (kurzívou), které se běžně užívají v oboru chemie a technologie stavebních materiálů.

3.1.1.2.1 Pojiva získaná pálením vápenců

Jako surovina pro výrobu vápenných pojiv slouží vápenec, jejichž hlavní složkou je kalcit – uhličitán vápenatý (CaCO_3), a dalšími složkami s větším či menším zastoupením jsou jílové minerály (hliníto-křemičitany), křemen nebo dolomit - uhličitán hořečnato-vápenatý ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Kromě chemického složení je podstatným faktorem i optimální technologický postup při výrobě vápna, především teplota výpalu a další způsob zpracování. Teplota výpalu je rozhodující pro mineralogické složení výsledného pojiva, z vstupní suroviny určitého složení je možné získat pojiva různých vlastností v závislosti na dosažené teplotě výpalu. Zásadní teplotní hranicí je tzv. mez slinutí, při které dochází k tvorbě slínkových minerálů.

Chemické složení anorganických pojiv se vyjadřuje hmotnostně procentuálním zastoupením jednotlivých prvků (resp. jejich oxidů). Největší podíl přísluší oxidu vápenatému CaO. Pokud obsah CaO a oxidu hořečnatého MgO činí alespoň 70% hm. (ČSN EN 459-1), označujeme pojivo jako **vzdušné vápno**. Toto vápno tuhne a tvrdne na vzduchu během reakce s oxidem uhličitým CO_2 , která se nazývá karbonatace a probíhá podle rovnice 1



Rychlost karbonatace závisí na relativní vlhkosti (RH), teplotě a koncentraci CO_2 ve vzduchu. Optimální hodnota RH leží v intervalu 60-95 % (Van Balen, 1994) (Cizer, 2009).

V případě, že k výpalu pojiva bylo použito méně čistého vápence s příměsí jílu, výsledný produkt bude obsahovat i tzv. hydraulické složky – oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid železitý (Fe_2O_3). Výpalem jílovitého vápence s podílem jílu do 10-25 % do teploty 1250 °C získáme **přirozeně**

hydraulické vápno (NHL natural hydraulic lime), které kromě většinového zastoupení CaO obsahuje i slídkové minerály (křemičitany a hlinitany vápenaté). Tyto minerály po smísení s vodou hydratují a vytvářejí voděodolné hydratační produkty. V procesu tuhnutí a tvrdnutí hydraulického vápna se tedy vedle karbonatace hydroxidu vápenatého uplatňuje i hydratace slídkových minerálů. Z hlediska vlastností v sobě hydraulická vápna kombinují vlastnosti vzdušného vápna a cementu – oproti vápenným omítkám se vyznačují větší odolností vůči povětrnostním vlivům a tedy vyšší životností, naopak vůči cementům si zachovávají základní vlastnost vápen, tj. plasticitu (Jirásek, 2008).

Výsledná mechanická pevnost a odolnost hydraulického vápna je proto vyšší oproti vzdušnému vápnu. Z hlediska chemického složení lze vápna rozdělit pomocí cementačního indexu CI (Oates, 1998)

$$CI = \frac{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3}{CaO + 1,4MgO} \quad (2)$$

do následujících kategorií:

- vzdušné vápno s $CI < 0,3$
- slabě hydraulické vápno s $CI = 0,3 - 0,5$
- středně hydraulické vápno s $CI = 0,5 - 0,7$
- silně hydraulické vápno s $CI = 0,7 - 1,1$
- přírodní (románský) cement s $CI = 1,1 - 1,6$.

V oboru chemie a technologie stavebních materiálů, zejména u cementu a betonu, se často používají místo chemických vzorců jednotlivých oxidů i následující specifické zkratky (v dalším textu jsou psány kurzívou):

$C = CaO$

$S = SiO_2$

$A = Al_2O_3$

$F = Fe_2O_3$

$M = MgO$

$S = SO_3$

$K = K_2O$

$N = Na_2O$

$H = H_2O$

CSH = hydratované křemičitany vápenaté

CAH = hydratované hlinitany vápenaté

C_3S = trikalciumpilikát, alit

C_2S = dikalciumsilikát, belit

C_3A = trikalciumaluminát

C_4AF = tetrakalciumaluminoforit

Přirozeně hydraulickým vápnem nejvyšší hydraulicity je **románský cement**, který se vyrábí pálením vápenců vhodného složení (více než 25 % jílovitých složek). Toto pojivo obsahuje jen malé množství volného CaO, přibližně 3-7 %, (Tišlová, 2009) zbytek CaO je vázán do křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Dominantní fází je dikalciumsilikát ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), označovaný jako C_2S neboli belit.

Pokud se při výpalu vápence s vysokým obsahem jílu dosáhne slinovací teploty, tj. 1350-1450 °C, dochází ke vzniku tzv. portlandského slínku. Jemným rozemletím slínku se sádrovcem (regulátor tuhnutí) se získá pojivo známé jako **portlandský cement**. Slínkových minerálů je možné ve slínku identifikovat více než dvacet, ale jen čtyři z nich tvoří dohromady více než 90 % hmoty slínku a v rozhodující míře se podílí na vlastnostech cementu – dikalciumsilikát (C_2S – belit), trikaliumsilikát, (C_3S - alit), trikalciumaluminát (C_3A) a tetrakalciumaluminoforit (C_4AF). Pokud nejsou křemičité složky surovinové směsi (jíly, hlíny) již primárně obsaženy ve vápencích, je možné hydraulické oxidy dodat přídatkem vhodné minerální suroviny před výpalem.

Tabulka 1: Složení portlandského slínku (Svoboda, 2005)

název	zkratka/vzorec	označení	zastoupení (%)	hydratační teplo ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	rychlost hydratace
trikaliumsilikát	C_3S	alit	37 - 75	500	rychlá
dikaliumsilikát	C_2S	belit	5 - 40	250	střední
trikalciumaluminát	C_3A	amorfní fáze	3 - 15	910	velmi rychlá
tetrakalciumaluminát ferit	C_4AF	brownmillerit (celit)	9 - 14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 4	1160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	periklas	< 6		pomalá

Dle normy ČSN EN 459-1 ed. 3 Stavební vápno - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody se moderní stavební vápna dělí na vzdušná vápna a na vápna s hydraulickými vlastnostmi. Dle nositele hydraulicity jsou vápna s hydraulickými vlastnostmi rozdělena do dvou skupin:

- přirozená hydraulická vápna (NHL - natural hydraulic lime), u nichž je hydraulická složka (SiO_2 , Al_2O_3) obsažena přímo ve výchozí surovině – vápenci
- směsné (FL - formulated lime) a hydraulické vápno (HL - hydraulic lime), u nichž je hydraulická složka přidána až k vypálenému vápnu.

Kvalita hydraulických vápen je dána hodnotou pevnosti v tlaku změřenou na normových tělesech ve stáří 28 dní, rozlišujeme tak 3 kategorie definované pevnostmi 2; 3,5 a 5 MPa. Ovšem hydratační reakce C_2S – hlavní složky hydraulického vápna - probíhá pomaleji než rychlá hydratace cementu, jež obsahuje převážně C_3S , a proto hydraulické vápenné malty vyžadují delší dobu k dosažení určité mechanické pevnosti (Velosa, 2009). Taylor (Taylor, 1997) uvádí, že po 28 dnech dojde k hydrataci jen 30 % C_2S oproti 70 % u C_3S .

3.1.1.2.2 Vápenná pojiva s přídavkem pucolánů

Vlastnosti vápna je možno ovlivnit přídavkem tzv. pucolánu. Pucolány jsou látky obsahující oxid křemičitý nebo hlinitý v reaktivní (amorfní) formě, který může reagovat ve vodném prostředí za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů (CSH), hlinitokřemičitanů ($CASH$) a hlinitanů (CAH) vápenatých. Výsledkem této pucolánové reakce jsou tedy podobné produkty, které vznikají i při hydrataci portlandského cementu.

V moderním stavitelství se pucolány používají jako přísada do betonu, jejíž funkcí je vázat $Ca(OH)_2$ vznikající hydratací cementu, a tak měnit mikrostrukturu betonu. Pucolánový beton má v důsledku formování dalších hydraulických fází jemnější póry, a proto vykazuje vyšší pevnosti a větší chemickou odolnost (Frías, 2000) (Frías, 2001) (Siddique, 2009). Pucolánově aktivní mohou být kromě přírodních materiálů i různé průmyslové odpady či vedlejší produkty (strusky, popílký atd.), jejichž použití jako částečné náhrady v betonu vede ke snížení negativních dopadů výroby cementu na životní prostředí tím, že snižují množství portlandského slínku a tím i vyprodukované množství CO_2 .

Použití pucolánově aktivních látek pro zlepšení vlastností vápenných malt je známo již od starověku, kdy staří Římané vyvinuli pokrokovou technologii přípravy malt odolných mořské vodě přidáním sopečného popela z okolí Vesuvu do vápenné malty (Morgan, 1960) (Oleson, 2006). Různé formy vápeno-pucolánových pojiv byly používány pro výrobu hydraulického pojiva až do 19. století (Characteristics of mortars from ancient bridges, 2012) (Drdácký, 2013), kdy byly nahrazeny vysoce hydraulickými pojivy cementového typu. Vlastnosti pucolánových malt a průběh reakce mezi hydroxidem vápenatým a pucolánem jsou v současné době rozsáhle studovány, mezi nejvíce zkoumané materiály patří tepelně aktivované jíly, a to hlavně metakaolin (Vejmelková, 2009) (Gameiro, 2012) (Silva, 2014), dále tufy nebo zeolity (Najimi, 2012). Výsledky tohoto výzkumu se uplatňují především v moderním stavebnictví, ale vápenné malty s přídavkem pucolánů jsou používány i jako kompatibilní materiál pro opravy historických budov.

3.1.2 Plniva malt

Další složkou vápenných malt je kamenivo. Kromě případů omítek se specificky pojednanou texturou a barevným efektem (Hošek, 2007) byl plnivem malt většinou písek kopaný v blízkém okolí stavby. Složení kameniva je proto značně variabilní. Zatímco na našem území je typickým plnivem v historických maltách křemenný písek s příměsí živců, slíd a jílu, v oblasti Středozemního moře se často vyskytují ve funkci plniva vápence a jiné minerály či horniny.

Podle druhu omítek je volena velikost zrn (granulometrie) písku. Pro jádrové omítky se používá velikost zrn 0 až 4 mm, pro štukové vrstvy se maximální velikost zrna snižuje na 1 mm, někdy až 0,4 mm. Při rozboru historických omítek je možno se setkat i s většími zrny, až do 10 mm.

Jako výztužný materiál byla dříve používána rostlinná vlákna a zvířecí chlupy, jež je možno také považovat za složku plniva. Dnes jsou přírodní vlákna nahrazována vlákny syntetickými.

Druh kameniva má zásadní vliv na barevnost malty (omítky). Římané nahrazovali část kameniva cihelným střepem, který kromě barvy dodal maltě i pevnost, protože mezi cihlou a vápnem (hydroxidem vápenatým) dochází k pucolánové reakci. Pokud je cihla jemně mletá, její pucolánová aktivita je vyšší a je jí možno považovat za součást pojiva.

3.1.3 Přísady do malt

Další důležitou složkou malt, především omítek, byly organické přísady. Tyto přírodní látky (mléko, vejce, oleje, tvaroh, cukr, pivo atd.) se používali k modifikaci vlastností čerstvých a zatvrdlých malt zpravidla v nízkých koncentracích (do 5 % hm.) už v dobách př. n. l. Oleje a tuky se používaly jako hydrofobní přísady, přírodní pryskyřice jako adhesiva a zpevňovače. Sacharidy mohou ovlivnit přidržnost a počáteční tuhnutí malty a proto byly využívány především pro štukové a dekorativní omítky (Centauro, 2017). Účinkem některých organických přísad ve vápenných maltách se zabývala Rovnaníková (Rovnaníková, 2002), jejíž studie ukázala, že nejvíce zlepšuje vlastnosti omítek (zpracovatelnost, pevnost, porozitu, smrštění apod.) přídavek tvarohu či mléka, které obsahují bílkovinu kasein.

Při rozbořích historických malt lze stanovit přítomnost organických látek, ale nelze ji zpravidla identifikovat, protože vlivem reakcí s vápnem a působením mikroorganismů došlo k jejich přeměně.

3.2 PŘÍPRAVA A ZRÁNÍ VÁPENNÝCH MALT

Technologie přípravy malty a zejména suroviny pro přípravu malt byly v různých lokalitách a kulturách různé. Na trvanlivost malty má vliv vedle použitých surovin i její kompatibilita se zdivem, technologie zpracování a nanášení malty, klimatické podmínky prostředí a kvalita ošetření (Groot, 2016).

Dochované omítky staré několik set let jsou důkazem, že i malty ze vzdušného vápna mohou plnit svou funkci při správné aplikaci a údržbě. Velmi podstatná z hlediska trvanlivosti je kvalita ošetření čerstvé malty během jejího vyzrávání. V podstatě se jedná o zajištění dodávky dostatečného množství vody pro optimální průběh karbonatačních nebo hydratačních reakcí, které ovlivňují výslednou pevnost, pórovitost a mikrostrukturu malty.



Obrázek 1 Faktory ovlivňující trvanlivost malt

Pro vzdušné vápno, kde se uplatňuje během tvrdnutí jen reakce portlanditu se vzdušným oxidem uhličitým v přítomnosti vody, je jako nejvhodnější uváděno zrání v prostředí o relativní vlhkosti 60-80 % RH za přístupu oxidu uhličitého. Karbonatace je proces trvající několik měsíců, Cardoso (Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study, 2013) ve své studii zjistil přítomnost portlanditu v trámečcích 40 x 40 x 160 mm³ po jednom roce uložení jak ve standardních podmínkách (20 °C, 65+/-5 % RH), tak i v přirozené venkovní expozici.

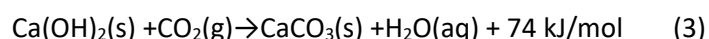
V případě hydraulického vápna dochází kromě karbonatace k hydrataci slínkových minerálů, která probíhá tím důsledněji, čím je vyšší okolní RH. Ideální podmínky hydratace by nastaly při zaplnění pórového systému pojiva vodou, což by ovšem bránilo karbonataci vzdušné složky hydraulického vápna portlanditu (Cizer, 2009). Kompromisním řešením je uložení pro zkušebních těles před zkoušením pevnosti v tlaku v podmínkách definovaných normou ČSN EN 1015-11 *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku* (Tabulka č. 2).

Druh malty	Zhotovení podle	Doba uložení ve dnech při teplotě (20 ±2) °C		
		Relativní vlhkost		
		(95 ±5) % nebo v polyetylenovém pytlí		(65 ±5) %
		ve formě	vyjmuté z formy	vyjmuté z formy
Malty ze vzdušných vápen	7.2.3	5	2	21
Malty ze směsi vzdušného vápna a cementu u nichž obsah cementu nepřesahuje 50 % celkové hmotnosti pojiva	7.2.3	5	2	21
Cementové malty a malty ze směsi vzdušného vápna a cementu u nichž obsah vzdušného vápna nepřesahuje 50 % hmotnosti pojiva	7.2.2	2	5	21
Malty s jinými hydraulickými pojivy	7.2.2	2	5	21
Malty se zpozdřovací přísadou	7.2.2	5	2	21

Tabulka 2 Podmínky pro uložení zkušebních těles před zkoušením pevnosti v tlaku definované normou ČSN EN 1015-11

Během zrání vápenného pojiva je vytvářen porézní systém, který má zásadní vliv na jeho trvanlivost. Velikost a propojenost pórů je důležitým parametrem ovlivňujícím transport vody a ostatních kapalin porézním materiálem. Z tohoto hlediska je podstatný podíl tzv. kapilárních pórů o velikosti 0,1 μm až 10 μm (Collepari, 2009), které tento transport umožňují. Celkový objem kapilárních pórů je ovlivněn poměrem voda/pojivo a stupněm hydratace či karbonatace.

Karbonatace je exotermní chemická reakce, kterou lze vyjádřit jednoduchou rovnicí



ale zahrnuje v sobě několik dílčích kroků (Cultrone, 2005) (Arandigoyen, 2006) (Lawrence, 2007):

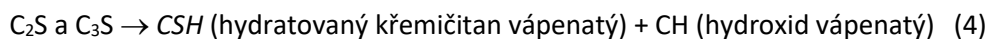
1. rozpuštění Ca(OH)_2 v pórech vody v kapalně fázi s uvolněním Ca^{2+} a OH^- iontů
2. rozpouštění plynného CO_2 do alkalického pórového roztoku a vznik kyseliny uhličitě H_2CO_3
3. její disociace na hydrogenuhličitanový HCO_3^- a uhličitanový CO_3^{2-} iont
4. reakce mezi Ca^{2+} a CO_3^{2-} ionty za vzniku CaCO_3 .

Dle některých studií je hlavní modifikací vznikající karbonatací portlanditu kalcit (Thiery, 2007; Villain, 2007), ovšem meziprodukty této reakce jsou nejprve amorfni CaCO_3 a posléze metastabilní vaterit, jež se v běžných podmínkách (20-25 °C, 60-80 % RH) transformuje na stabilní kalcit (Šauman, 1971).

Krystalizace jednotlivých modifikací je ovlivněna teplotou, pH, přítomností příměsí a koncentrací Ca^{2+} a CO_3^{2-} iontů (Chen, 2006). Všechny polymorfy CaCO_3 mají odlišnou strukturu krystalů a větší molární objem než výchozí portlandit (Arandigoyen, 2006).

Hlavním důsledkem karbonatační reakce vápna je pokles pH pórového roztoku malty z 12,5-13,5 na hodnotu pod 9.

Tuhnutí i tvrdnutí románského i portlandského cementu je založeno na hydrataci slínekových minerálů. Karbonatace hydroxidu vápenatého vzhledem k jeho nízkému obsahu přispívá k výsledné pevnosti vyzrálého pojiva jen menší měrou, i když množství hydroxidu vápenatého se během vyzrávání malty zvětšuje, protože $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je vedlejším produktem hydratace slínekových minerálů. Hydratace cementu je velmi složitý proces, který lze zjednodušeně popsat rovnicemi 4 a 5:



CSH fáze bývá označována jako *CSH* gel a má proměnlivé složení v závislosti na výchozích surovinách a podmínkách během hydratace. Podle poměru *C/S* (vápník ku křemíku) lze rozlišit typ I s $C/S < 1,5$ a typ II kde je $C/S > 1,5$ (Taylor, 1997). V posledních desetiletích bylo navrženo mnoho strukturních modelů *CSH* (Richardson, 2008), u většiny z nich se předpokládá, že *CSH* se skládá ze strukturních jednotek odvozených od jennitu nebo 1,4 nm tobermoritu.

3.3 STÁRNUTÍ A DEGRADACE VÁPENNÝCH MALT

K poškození a degradaci stavebních materiálů dochází zejména na špatně provedených, příp. špatně udržovaných stavbách. V takovém případě ani velmi kvalitní materiály neodolají působení degradačních vlivů. Příčiny degradace malt mohou být založeny na fyzikálních principech spojených s působením vody (např. vlhkostní změny, vztlínání, krystalizační tlaky) nebo chemických (např. vznik solí, alkalicko-křemičitá reakce). Třetím typem je degradace biologická, která souvisí s působením živých organismů na materiál. Tento typ poškození v sobě zahrnuje fyzikální degradaci (např. rozrušování substrátu kořeny nebo houbovými vlákny), jakož i degradaci chemickou (např. rozpouštění substrátu kyselinami, které produkují organismy).

3.3.1 Fyzikální degradace

Všechny anorganické porézní materiály obsahují určité množství vlhkosti – vodní páry i kapalné vody – závislé na okolním prostředí a materiálových vlastnostech (distribuce velikosti pórů). Z hlediska mechanismu transportu vody do materiálu se jedná o prosakování vody, kapilární vztlínání, kondenzaci

vodní páry a hygroskopický příjem vlhkosti (Fára, 2003). Obsah vlhkosti lze klasifikovat podle ČSN P 73 0610: Hydroizolace staveb – Sanace vlhkého zdiva.

Fyzikální poškození v důsledku zavlhčení zdiva souvisí s působením mrazu. Při přechodu z kapalného do pevného skupenství se objem vody zvětšuje přibližně o 10 %. Pokud tedy jsou póry zaplněné vodou nad určitou kritickou hranici (tato hodnota je pro různé materiály různá), dochází při mrznutí k poškození pórovitého materiálu krystalizačními tlaky ledu. Voda také funguje jako transportní médium pro rozpustné soli a jako prostředí, důležité pro průběh chemických reakcí, mnohdy nežádoucích.

Rozpuštěné soli jsou v roztoku transportovány stavebním materiálem, akumulují se v něm, ohrožují ho korozními efekty – krystalizačními a hydratačními tlaky a chemickými reakcemi. Mnohdy je zdrojem solí samotný stavební materiál, většinou se ale soli do zdiva dostávají druhotně vztláním ze spodních vod. Soli vykrystalizované na povrchu materiálu nazýváme eflorescencí, pokud dojde ke krystalizaci pod povrchem, mluvíme o subflorescenci, která způsobuje větší poškození substrátu.

Zdroje solí ve zdivu jsou obvykle následující (Fára, 2003):

Chloridy:

- kamenná sůl pro zimní ošetřování komunikací (soklové partie staveb, klenby uličních traktů),
- technologické procesy (potravinářská výroba, chladírenská zařízení, úpravy vody),
- chlorové vápno užívané k desinfekci,
- mineralizovaná spodní voda.

Dusičnany:

- rozklad organických hmot (hřbitovy, kanalizace, stáje),
- chemická hnojiva,
- technologické procesy (potravinářská výroba),
- znečištěná atmosféra, holubí trus (povrch fasád),
- střešný prach (pevnostní stavby),
- močovina pro zimní ošetřování komunikací.

Sírany:

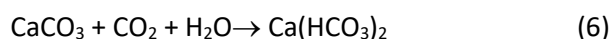
- znečištěná atmosféra (povrch fasád),
- mineralizovaná podzemní voda (spodní stavba),

- výroba stavebních surovin (ze sirnatého uhlí při výpalu nebo z přísad při výrobě cementu a cihel),
- spalování uhlí (v okolí komínů),
- chemická hnojiva.

3.3.2 Chemická degradace

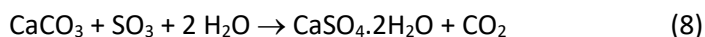
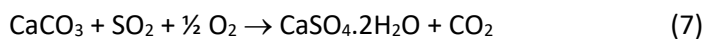
Chemická degradace pojiva na bázi uhličitanu vápenatého je spojena s jeho přeměnou na jinou sloučeninu působením roztoků kyselin vzniklých rozpuštěním atmosférických plynů ve vodě:

CO₂: rozpuštěním oxidu uhličitého ve vodě vznikne slabý roztok kyseliny uhličité a dojde k přeměně uhličitanu vápenatého na hydrogenuhličitan vápenatý podle reakce:

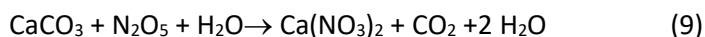


Hydrogenuhličitan je více rozpustný (16,6 g/100 ml při 20 °C) než uhličitan vápenatý (0,0014 g/100 ml (20 °C), a proto dochází k vymývání pojiva z malty dešťovou vodou. V přírodě je tato reakce, probíhající ve vápencových a dolomitových pohořích, podstatou krasových jevů.

SO₂, SO₃: oxidy siřičitý a sírový ve vodném prostředí poskytují kyselinu siřičitou, resp. sírovou, jejímž působením dojde k rozkladu uhličitanu vápenatého a ke vzniku sádrovce:



NO_x: s oxidy dusíku v přítomnosti vody vzniká kyselina dusičná, která reaguje s uhličitanem vápenatým dle rovnice:



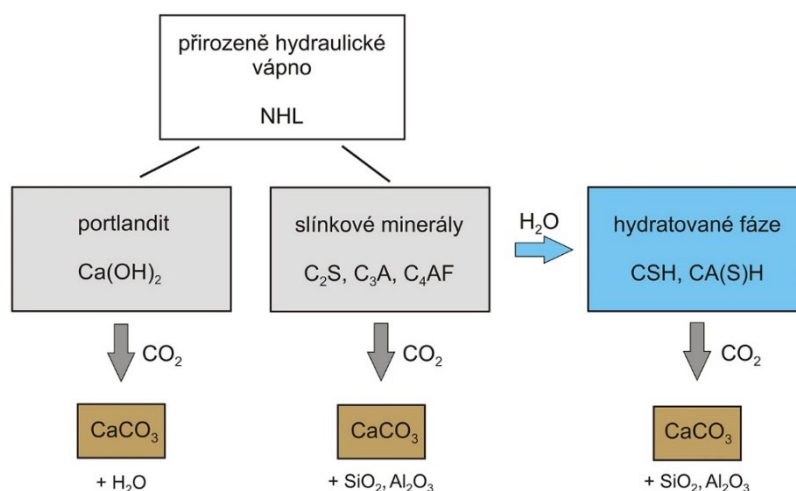
Každá z těchto chemických reakcí je doprovázena změnami objemu pevných fází. Některé korozní produkty vzniklé výše popsanými chemickými reakcemi jsou rozpustnější než původní uhličitan, proto jsou srážkovou vodou snadněji rozpouštěny a odplavovány. Pokud nejsou rozpustnější, nebo jsou v místě srážkového stínu, vytvářejí spolu s usazenými nečistotami tmavou krustu při současném ochuzování materiálu o pojivo (Kotlík).

Pro malty s hydraulickým pojivem je nebezpečná přítomnost vlhkosti a oxidů síry v ovzduší, která se může projevit vznikem sádrovce a v konečném důsledku pak formováním ettringitu (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O). Výsledkem jeho opakované hydratace a krystalizace v pórech malty je tvorba trhlin až úplná destrukce materiálu.

Dosud popsané formy chemické degradace byly spojeny s přeměnou pojiva malty. Mezi chemický degradační proces je možno zařadit i alkalicko-křemičitou reakci kameniva. Kamenivo, které obsahuje reaktivní nekrytalický oxid křemičitý (opál, chalcedon, tufity, vulkanická skla, atp.), může působením alkálií zvětšovat svůj objem v důsledku tvorby gelu. Jeho rozpínání pak může být příčinou vzniku sítě trhlin až rozpadu malty.

3.3.3 Stárnutí hydraulického pojiva

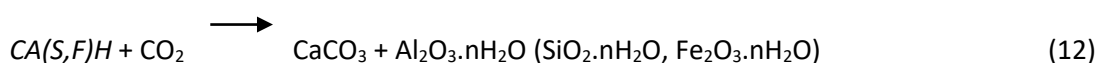
Maltové směsi jsou heterogenní materiály, jejichž složení bylo vždy ovlivněno dostupností surovin i kulturními zvyklostmi v dané lokalitě. Analýza takových kompozitů je sama o sobě komplikovaná, u historických materiálů je stanovení přesného složení původní směsi téměř nemožné, protože v dlouhém časovém intervalu dochází k chemickým reakcím všech složek malty. Hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté (*CSH*, *CASH* a *CAH*), které tvoří pojivo portlandského cementu a jsou přítomny v menší míře i v přirozeně hydraulickém vápnu, se vlivem působení oxidu uhličitého a vody (tzv. karbonatace) transformují do nejméně dvou odlišných složek – jedné bohaté na uhličitán vápenatý a druhé obohacené o oxid křemičitý, příp. hlinitý (Hydraulicity in historic lime mortars: a review, 2012) a přímé určení stupně hydraulicity je komplikované. Analýzou hydraulického pojiva starého desítky či stovky let je tedy zpravidla možno detekovat jen uhličitán vápenatý v různých modifikacích, ale identifikace *CSH* nebo *CA(S)H* bývá spíše výjimečná. Působením vzdušného CO_2 a vzdušné vlhkosti dochází k transformaci portlanditu, nezhydratovaných slínekových minerálů i hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Výsledným produktem těchto reakcí je uhličitán vápenatý v různých modifikacích, křemičitý gel a případně oxid hlinitý.



Obrázek 2 Schéma zrání a stárnutí přirozeně hydraulického vápenného pojiva

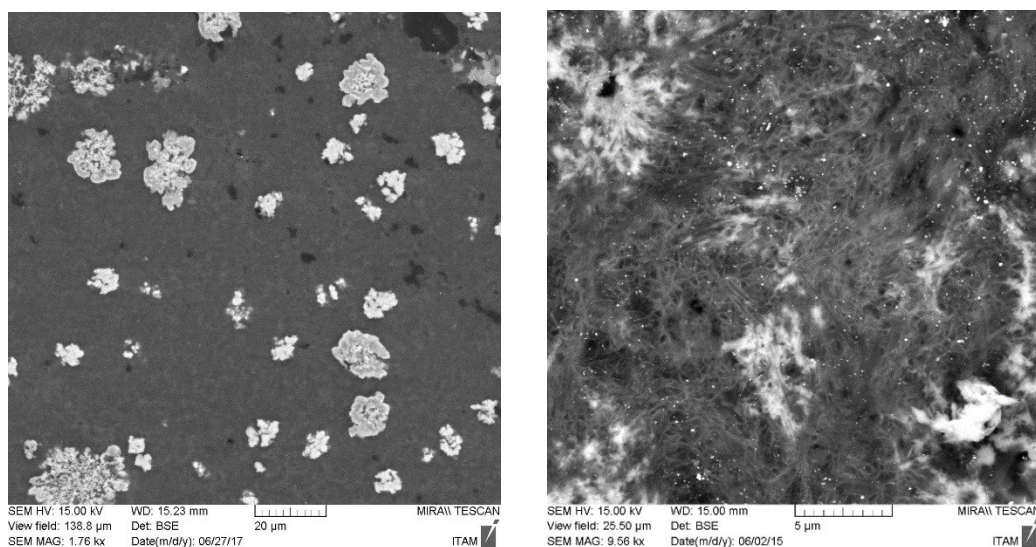
Problematika karbonatace *CSH* a *CA(S)H* je podrobně studována především u cementového pojiva, protože změny v jeho mikrostruktuře vlivem karbonatace v konečném důsledku ovlivňují pevnost cementového tmelu a tak i trvanlivost betonů (Carde, 1999; Haga, 2005; Chen, 2006). Dochází ke změnám porozity, distribuce velikosti a propojenosti pórů, které ovlivňují propustnost materiálu pro vodu a plyny nebo jeho nasákavost. Důsledkem karbonatace je také smrštění cementového tmelu a vznik trhlin (Matsushita, 2004; Šavija, 2016). Karbonatace patří mezi dekalciфикаční reakce, tj. reakce při kterých dochází k úbytku vápníku z původních sloučenin. Vedle karbonatace dochází k dekalciфикации i během kontaktu pojiva s kapalnou vodou, tzv. vyluhováním (Kamali S., 2008; Jain J., 2009) nebo reakcí se síranovými ionty (tzv. síranová koroze). Konečným produktem karbonatační reakce jsou různé modifikace uhličitanu vápenatého – stabilní, metastabilní i amorfni (Ogino, 1987; Black, 2007), monokarboaluminát ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11-13H_2O$), křemičitý gel, oxid hlinitý a voda (Pytlík, 2000). Přesná struktura křemičitého gelu není známa, ale některé výzkumy dokazují, že může být vysoce polymerizován (Black, 2007). Podle některých autorů karbonatace hydroxidu vápenatého (neboli portlanditu) a *CSH* probíhá v cementovém pojivu současně (Thiery, 2007). Obsah *CAH* u portlandského cementu je zanedbatelný. V počátečních fázích je rychlost karbonatace portlanditu rychlejší, ale jak se povrch jeho krystalů pokrývá kompaktní vrstvou uhličitanu, rychlost reakce se zpomaluje a naopak rychlost karbonatace *CSH* se zvyšuje (Morandea, 2014). Vyčerpáním dostupného $Ca(OH)_2$ touto reakcí dojde ke snížení pH pórového roztoku pod hodnotu 8,3, která odpovídá koncentraci hydroxidových iontů v nasyceném roztoku uhličitanu vápenatého (1,4 mg $CaCO_3$ ve 100 g vody při 20 °C (Chromá, 2012)).

Takovém prostředí vede k destabilizaci hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých.



V pojivu betonů i malt je možné identifikovat tři krystalické modifikace $CaCO_3$ – kalcit, aragonit a vaterit. Aragonit a vaterit řadíme mezi termodynamicky nestabilní, vaterit vzniká ve formě nedokonalých nebo velmi jemných krystalů především karbonatací *CSH* a *CAH* (Matoušek, 1998; Thiery, 2007; Cizer, 2012), a je otázkou, zda jejich přítomnost může být indikátorem původní hydraulicity pojiva. Black at al. (Black, 2007) detekoval vaterit jako hlavní produkt karbonatace *CSH* s $Ca/Si \geq 0,67$, zatímco aragonit vzniká z *CSH* s $Ca/Si \leq 0,50$. Pokud je zkarbonatované hydraulické pojivo vystaveno dlouhodobému a kolísavému působení vlhkosti, dojde k rozpuštění uhličitanu vápenatého,

jeho transportu pórovým systémem malty a k následnému znovuvysrážení na stěnách pórů nebo v trhlinách. Pokud uhličitán vykrytalizuje přímo v matrici bohaté na oxid křemičitý, vytváří útvary, které se označují jako „popcornová“ struktura (Hydraulicity in Ancient Mortars: its origin and alteration phenomena under the microscope, 2015). Vyplněním trhlin a pórů dojde ke zpevnění materiálu, tento chemicko-fyzikální proces se nazývá „self-healing“, česky samoléčení (Lubelli, 2011).



Obrázek 3 Snímek z elektronového mikroskopu, mikrostruktura vápenného pojiva – vlevo „popcornová struktura“, vpravo detail pojiva rozděleného na fázi obohacenou o vápník (světlejší) a na fázi obohacenou o křemík (tmavší) (foto D.Frankeová)

Velikost a propojenost pórů je důležitým parametrem ovlivňujícím transport vody a ostatních kapalin porézním materiálem. Póry o velikosti 0,1 μm až 10 μm (Collepari, 2009), které tento transport umožňují, označujeme jako kapilární a jejich podíl v celkovém objemu má zásadní vliv na trvanlivost anorganického stavebního materiálu, protože s vodou mohou pronikat do struktury i agresivní látky z okolního prostředí.

Práce věnované změně mikrostruktury cementového tmelu vlivem působení oxidu uhličitého uvádějí, že v první fázi dochází ke snížení celkové porozity v důsledku zaplnění pórů uhličitánem vápenatým, který má větší molární objem než původní hydroxid vápenatý (Arandigoyen, 2006) (Morandeu, 2014). Současně také dochází ke změně distribuce velikosti pórů, a to ke snížení podílu pórů v rozmezí velikostí 0,001-0,1 μm , zatímco objem pórů v rozmezí 0,1-1,0 μm je přibližně stejný jako před karbonatací (Wu, 2017). V pokročilejší fázi karbonatace cementového tmelu dochází k dekarbonizaci hydratovaných fází za vzniku CaCO_3 , který se v konečné fázi rozpouští a rekrystalizuje ve formě kalcitu

a aragonitu (Matoušek, 1998). Tyto krystaly vytvářejí v pórech krystalizační tlaky a způsobují tak destrukci cementového tmelu, která vede až k úplné ztrátě soudržnosti betonu.

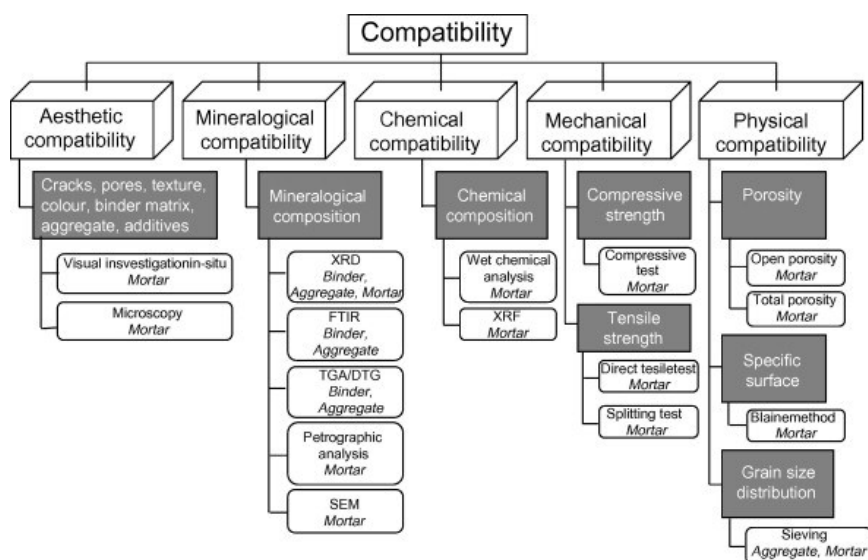
U cementu a hydraulických vápen se pevnost v tlaku snižuje s rostoucí pórovitostí, zatímco u vzdušného vápna je tento vztah méně zřejmý (Lanas, 2003).

Závěrem lze shrnout, že vlastnosti vápenného pojiva ovlivněné karbonatací jsou:

- mineralogické složení
- pH
- porozita
- mechanická pevnost
- rozpustnost v HCl (Stupeň polymerizace SiO₂)

3.4 ANALÝZA HISTORICKÝCH MALT – JEJÍ MOŽNOSTI A OMEZENÍ

Materiálové vlastnosti jsou zjišťovány během předprojektové přípravy nebo restaurátorského průzkumu v rámci obnovy památkových objektů nebo předmětů kulturního dědictví. Cílem charakterizace je identifikace použitých materiálů a určení stupně jejich degradace, tzn. získání podkladů pro provedení kompatibilního konzervačního/restaurátorského zásahu.



Obrázek 4 Základní materiálové charakteristiky (historické) malty dle (Schueremans, 2011)

K provádění materiálového průzkumu historických malt jsou doporučeny metody identifikující složení materiálu (chemické a fázové), mikrostrukturu, velikost a tvar částic (mikroskopická analýza, granulometrická analýza) a některé metody využívané za účelem zjištění příčin poškození díla (stanovení vlhkosti a obsahu vodorozpustných solí, biologické napadení, strukturální poškození). Fyzikální vlastnosti materiálů nejsou v aktuálně dostupných metodikách více specifikovány, přestože z hlediska návrhu vhodných postupů a technologií obnovy a návrhu kompatibilních materiálů pro obnovu jsou tyto vlastnosti prioritní (Slížková, 2016). Vedle stanovení pevnosti materiálu je nejpodstatnější charakterizace jeho mikrostruktury (celková pórovitost, velikost, spojitost a distribuce pórů) ovlivňující transport vody a vodní páry materiálem (rychlost absorpce a vysychání vody z materiálu) a tím i jeho trvanlivost.

Pokud je cílem analýzy zjistit kvalitu vstupních surovin, je vhodné zaměřit se na tzv. „technologické částice“, tj. úlomky nedostatečně vypáleného vápence nebo pojivové hrudky. Tyto hrudky mohou mít velikost od několika mm až po několik centimetrů pocházejí ze suroviny, z níž bylo pojivo vyrobeno, ale během hašení se nerozpadly a zůstaly tak „zakonzervovány“ ve hmotě malty (Válek, 2015). Podle jejich velikosti se volí analytické metody, kterými jsou nejčastěji mikroskopické techniky, ale v případě větší částice je možno využít i další metody (viz obr. 5).



Obrázek 5 Hrudky pojiva různé velikosti v maltách z Karlova mostu (foto D. Frankeová)

3.4.1 Odběr vzorku

Z výše uvedeného textu je patrné, že zásadním úskalím analýzy historických malt je odběr vzorku. Pro odběr vzorku historické malty je určující, za jakým účelem a pro jakou analýzu je odebírán. Pokud je definován cíl analýz, je nutno odebrat reprodukovatelný a reprezentativní vzorek (Rozbory omítek, 1996).

Reprodukovatelný je takový odběr, který je správně zdokumentován a proto je možno jej kdykoliv za stejných podmínek opakovat. Metodika odběru vzorku z objektů kulturního dědictví je specifikována v normě ČSN EN 16085 (2013), jejíž součástí je i návrh protokolu o odběru vzorku obsahující všechny podstatné informace (místo odběru, druh poškození, popis vzorku, použitá vzorkovací metoda, fotodokumentace apod.).

Reprezentativní je takový vzorek, který obsahuje všechny složky ve stejném množství ve stejném poměru, v jakém jsou přítomny v celém analyzovaném materiálu. U objektů kulturního dědictví je nutné, aby počet a množství vzorků byly minimální, protože nesmí dojít k nenávratnému poškození objektu. Ovšem reprezentativnost vzorku je tím větší, čím je větší vzorek. U nehomogenních malt je tedy výsledný odběr kompromisem mezi těmito požadavky, obvyklé množství je 50-100 g (jako jeden celek), podle druhů zamýšlených analýz. Pro dosažení reprezentativního výsledku by měly být odebrány vždy alespoň tři vzorky ze stejné hloubkové či výškové úrovně.

3.4.2 Separace pojiva

Prvním krokem v určování kvality pojiva je jeho oddělení od kameniva malty. Zásadní otázkou u vápenných pojiv je, zda se jedná o hydraulické nebo nehydraulické pojivo. Příčiny hydraulicity pojiva mohou být různé, a to přídavek pucolánového materiálu reagujícího s Ca(OH)_2 nebo přítomnost křemičitanů (příp. hlinitanů) vápenatých, které jsou součástí cementů i přirozeně hydraulického vápna. Výsledné hydratační produkty jsou ovšem podobné, takže určení výchozí suroviny je problematické a navíc komplikované faktem, že složky pojiva jsou neustále vystaveny atmosférickým vlivům a tím dochází k jejich přeměně. Pokud formy poškození materiálu ukazují na přítomnost vodorozpuštěných solí, je na místě stanovit a monitorovat obsah solí.

3.4.3 Metody analýzy historických malt

Pro analýzu historických malt neexistuje platná norma. Technický výbor č. 167 mezinárodní organizace RILEM publikoval v roce 2005 metodiku pro mineralogicko-petrografický a chemický rozbor historických malt (Middendorf, 2005), která je zpracována s ohledem na vysokou variabilitu složení historických malt. Moropoulou (Moropoulou, 1995) sestavila metodiku pro klasifikaci historických malt na základě výsledků termické analýzy do 5 skupin. Mnoho autorů publikuje výsledky analýz vzorků malt a omítek, většinou se zaměřením na určité metody, např. optickou mikroskopii (Elsen, 2006; A petrographic study of mortar hydraulicity, 2008), termickou analýzu (Analysis of mortars by differential thermal analysis, 1999) (Moropoulou, 2005) nebo kombinaci metod chemické analýzy a rentgenové difrakce.

Analytické metody lze rozdělit do dvou skupin – na klasické a instrumentální. Klasické metody (odměrná a vážková analýza) jsou jednoduché laboratorní metody založené na chemických reakcích. Klasická chemická analýza je časově i finančně náročná, a proto vyžaduje značnou analytickou zručnost a zkušenost pracovníka, který ji provádí. Chemické metody jsou zpravidla vhodné pro stanovení vyšších obsahů některých prvků. Mezi klasické metody patří i silikátová analýza na mokré cestě, která byla po dlouhá léta základním kamenem analýzy anorganických pojiv.

V dnešní době se více prosazují instrumentální metody, které využívají fyzikálních veličin, které nesou analytickou informaci o kvalitativním i kvantitativním složení vzorku. Příkladem takových fyzikálních veličin je potenciál, elektrický proud, napětí, elektrická vodivost, světelný tok, teplo (Dolníček, 2005). Instrumentální metody jsou často vysoce selektivní (eliminují vliv rušivých složek) a citlivé (malá změna koncentrace stanovované složky způsobí relativně velkou změnu ve velikosti měřené fyzikální veličiny), a proto jsou vhodné pro stanovení vysokých i nízkých koncentrací. Vlastní analýza je v porovnání s klasickými chemickými metodami velmi rychlá a také relativně levná (avšak pořizovací cena potřebných přístrojů je obvykle vysoká) a často i méně náročná na odbornou kvalifikaci obsluhy. Ovšem interpretace naměřených dat je poměrně složitá a vyžaduje určitou zkušenost. Zpravidla si analytická laboratoř pro každou metodu vytváří vlastní databázi naměřených vzorků, kterou lze využít pro porovnání analyzovaného vzorku s daty získanými na různých typech malt.

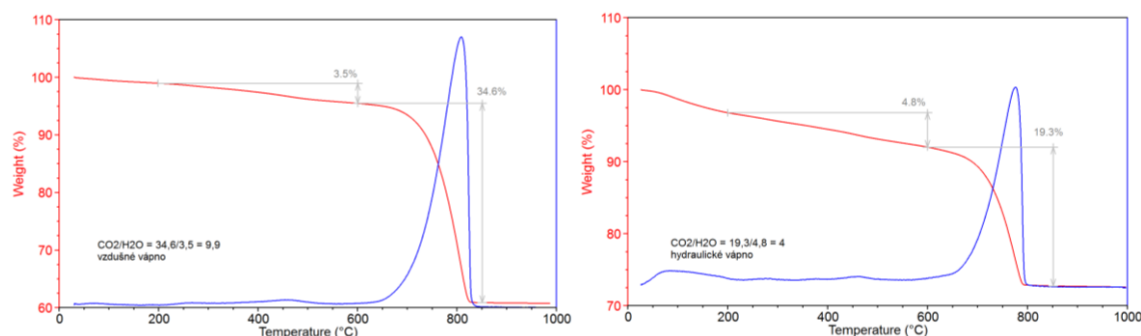
Mezi instrumentální metody využívané nejčastěji v analýze pojiva historických malt patří rentgenová difrakce (XRD), elektronová mikroskopie spojená s energiově disperzním analyzátozem (SEM-EDX), termogravimetrická analýza (TGA), rentgenová fluorescence (XRF) a rtuťová porozimetrie (MIP).

3.4.3.1 Určení mineralogického složení pojiva

3.4.3.1.1 TERMICKÁ ANALÝZA (TGA/DTG)

Křivky termické analýzy zaznamenávají hmotnostní změny během ohřevu vzorku do 1000°C. Obecně lze říci, že do teploty přibližně 500°C dochází k uvolňování vody, a to buď fyzikálně (do 100°C) nebo chemicky vázané (100 - 500°C). U hydraulických pojiv je voda chemicky vázaná v hydratovaných křemičitanech a hlinitanech vápenatých (CSH, resp. CAH). Jejich dehydratace se projeví soustavou pásů různé intenzity v uvedeném intervalu, přičemž CSH dehydratují v teplotním intervalu 100 – 200°C, zatímco CAH většinou při vyšších teplotách (do 400°C). Celkový úbytek hmotnosti v obou intervalech může být tedy považován za nepřímý ukazatel hydraulicity pojiva. Naopak oblast teplot nad 500°C přísluší rozkladu karbonátové (vzdušné) složky vápenného pojiva. Poměr množství uvolněného CO₂ z tohoto rozkladu (hmotnostní úbytek v intervalu 600 – 850°C) a uvolněné chemicky vázané vody (hmotnostní úbytek v intervalu 200 – 600°C) je základním parametrem metodiky klasifikace pojiv

historických malt (Moropoulou, 2005). Dle hodnoty tohoto poměru jsou pojiva rozdělena do 5 skupin. Na Obr. 7 jsou znázorněny křivky TGA (červená) a DTG (modrá) získané analýzou vzorků vzdušného ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 9,9$) a hydraulického vápenného pojiva ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 4$). TGA křivka zobrazuje hmotnostní změny v závislosti na teplotě, křivka DTG je první derivací křivky TGA.

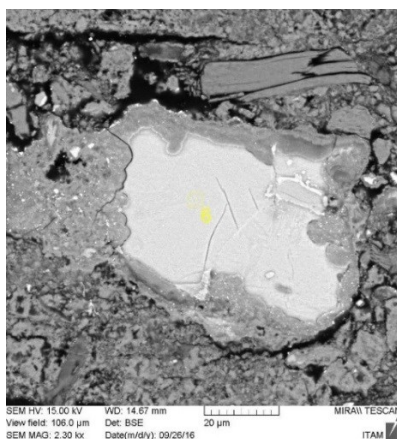


Obrázek 6 TG/DTG křivky pojiva historických malt s vyznačenými teplotními intervaly jednotlivých dějů

Působením vzdušného CO_2 na hydratované fáze dochází k jejich částečné transformaci na CaCO_3 , což se projeví na termogramu zmenšením množství chemicky vázané vody a zvětšením obsahu uhličitanu vápenatého, tzn., že analyzovaný vzorek vápna se s časovým odstupem jeví méně hydraulický. Teplota rozkladu uhličitanu vápenatého závisí na jeho modifikaci a velikosti zrn, vaterit a aragonit uvolňuje oxid uhličitý při teplotách 500 - 700 °C, zatímco kalcit zpravidla v intervalu 700 - 850 °C. Dle publikovaných studií (Matoušek, 1998) (Cizer, 2009) lze vaterit a aragonit považovat za produkt karbonatce *CSH* a *CAH*, zatímco kalcit vzniká především karbonatací portlanditu.

3.4.3.1.2 SKENOVAČÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM/EDS)

Přínosnou a hojně využívanou metodou analýzy historických pojiv je skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzním mikroanalyzátozem (SEM/EDS), která poskytuje informace o tvaru, velikosti a chemickém složení jednotlivých zrn tohoto kompozitního materiálu. Analyzovaný objem (resp. plocha) je sice podstatně menší než u TGA nebo XRD, ale metoda umožňuje analýzu tzv. částic příslušejících k pojivu (binder related particles), tj. nedokonale vypálených úlomků zdrojové suroviny (nedopal, přepálené, částečně slinuté částice) nebo pojivové hrudky (Elsen, 2006). Analýza těchto částic poskytuje cenné informace o původní hydraulicitě pojiva historických malt, protože pojivo v mezizrnném prostoru bývá již karbonatací transformováno do více fází.



Obrázek 7 Snímek slinuté částice románského cementu z elektronového mikroskopu (foto D. Frankeová)

Pokud je pojivo dostatečně homogenní, je možno jeho složení charakterizovat pomocí EDS analýzy na plochách různých velikostí a vypočtením průměrných obsahů jednotlivých prvků. Je ovšem nutno brát v úvahu, že vždy dojde do určité míry ke „znečištění“ pojiva zrny kameniva, což se může projevit nárůstem u obsahu všech prvků, především křemíku a hliníku.

3.4.3.1.3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)

Rentgenografické metody jsou založeny na difrakci rentgenového záření při jeho interakci s krystalickou látkou a poskytují informaci o kvalitativním a kvantitativním fázovém složení. Identifikaci jednotlivých složek vzorku je možné provést na základě zjištěných poloh difrakčních linií a jejich obsah lze stanovit z intenzity vhodné (zpravidla nejintenzivnější) linie. Pro analýzu pojiv malt se používá tzv. prášková metoda, kdy je vzorek ve formě jemného prášku (separované pojivo) během měření umístěn v držáku. Amorfni vzorky, tedy takové, které nemají pravidelnou krystalickou strukturu, neposkytují difrakční linie a tudíž ani žádnou informaci z XRD analýzy. Proto lze touto metodou stanovit i kvantitativní zastoupení amorfni složky ve vzorcích (např. sklovité fáze v popílcích, cementech či keramice) (Dolníček, 2005), nebo obsah hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých u hydraulických pojiv, které jsou zpravidla amorfni nebo špatně krystalické. Tyto fáze je však možné prokázat a příp. i kvantifikovat termickou analýzou, a proto se rentgenová difrakce velmi dobře doplňuje s termickou analýzou. V analýze stavebních pojiv je také výhodou XRD možnost stanovení obsahu jednotlivých modifikací uhličitanu vápenatého.

3.4.3.1.4 RENTGENOVÁ FLUORESCENCE (XRF)

Metoda XRF je podobně jako XRD založena na interakci vzorku s rentgenovým zářením, ale detekuje se fluorescenční záření emitované vzorkem. Vlnová délka tohoto záření umožňuje identifikaci jednotlivých prvků a jeho intenzita zastoupení prvku ve vzorku.

Pro analýzu silikátových materiálů je nejvhodnější metodou přípravy vzorku zatavení vzorku do perly vyrobené ze soli kyseliny borité. Roztavením dojde k homogenizaci vzorku a tím i odstranění rušivých vlivů způsobených různou velikostí částic, různým mineralogickým a krystalografickým složením.

Chemické složení pojiva je pak vyjádřeno v oxidových formách určených prvků. Povahu pojiva lze následně vyjádřit vypočteným cementačním indexem CI (Oates, 1998). Navíc lze odhadnout hydraulicitu pojiva porovnáním celkového množství CaO z analýzy XRF s obsahem CaO vázaném v kalcitu (a portlanditu, pokud je přítomen) z TGA analýzy. Čím vyšší je rozdíl mezi těmito hodnotami, tím vyšší je podíl CaO vázaného v hydratovaných fázích.

3.4.3.1.5 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Použití Ramanovy spektroskopie pro charakterizaci různých stavebních se objevilo během posledních 3 desetiletí. Ramanova spektroskopie (RS) se jeví jako spolehlivá technika, která nejenže identifikuje uhličitán vápenatý, ale dokáže díky jedinečným spektrům každé krystalové struktury rozlišit i krystalické polymorfy CaCO_3 (Martinez-Ramirez, 2003; Ševčík, 2016). Navíc Ramanova spektroskopie umožňuje detekci hydratovaných amorfních a krystalických fází, které jsou považovány za prekurzory pro bezvodé polymorfní formy CaCO_3 . Vývoj přístroje v konfiguraci mikro-Raman umožňuje sledovat změny v chemickém složení a morfologii v mikroměřítku, a to při nižší mezi detekce než u techniky XRD.

3.4.3.1.6 NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR)

Metoda NMR je založena na sledování interakce atomových jader molekul s elektromagnetickým zářením v silném homogenním magnetickém poli. NMR je kvantitativní, nedestruktivní metoda pro analýzu roztoků i pevných látek. Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) v pevné fázi je účinný nástroj pro studium materiálů, protože dokáže poskytovat informace o struktuře na atomové úrovni. Pevné látky lze charakterizovat na základě změn chemického posunu a odlišných rezonancí ve spektrech NMR, které vznikají v důsledku výrazných odchylek v prostředí kolem jednotlivých jader. Je vhodnou metodou pro charakterizaci látek, které nelze analyzovat rentgenovou difrakcí, např. amorfni složky anorganických pojiv (CSH gel). Jedním z nejvhodnějších jader pro experimenty NMR je jádro izotopu vodíku ^1H , t.j. jediný proton, jehož spin je $I=1/2$. Měření se však dají provádět i na řadě dalších

jader (uhlík ¹³C, deuterium ²D a j.), která jsou ve vzorku přítomna v přirozeném zastoupení izotopů nebo jimiž může být látka obohacena (např. deuterizované vzorky).

Pro anorganické stavební materiály je významnou metodou ²⁹Si NMR spektroskopie, která dokáže rozlišit křemík obsažený v pojivu od křemíku, který je součástí kameniva.

3.4.3.2 Charakterizace pórového systému

Mikrostrukturní vlastnosti materiálu (celková pórovitost, velikost, spojitost a distribuce pórů) ovlivňují transport vody a vodní páry materiálem (rychlost absorpce a vysychání vody z materiálu) a mohou být dalším vodítkem pro identifikaci malty. Podstatné je, zda se jedná o otevřenou pórovitost, tj. tvořenou vzájemně propojenými póry, nebo uzavřenou, kdy póry jsou uzavřeny (např. při použití provzdušňující přísady). Existují různé klasifikace pórového systému dle velikosti pórů (IUPAC přidat), u stavebních materiálů jsou z hlediska interakce materiálu s vodou a tudíž i jeho trvanlivosti nejzásadnější tzv. kapilární póry (velikost 0,01 až 100 μm), které se podílejí na transportu vody v porézním systému. Póry s průměrem menším než 0,1 μm se označují jako gelové, jsou přítomny v hydratovaných sloučeninách (CSH) a určují sorpční vlastnosti materiálu. Póry s průměrem větším než 100 μm, vzniklé např. zvětráváním materiálu nebo použitím provzdušňující přísady, průchod vody porézním systémem zpomalují. Tyto póry lze pozorovat optickým mikroskopem, zatímco kapilární póry elektronovým mikroskopem a obsah gelových pórů lze stanovit jen nepřímou pomocí adsorpce plynů (viz dále) (Thomson, 2004; Collepardi, 2009). Přehled rozdělení pórů je uveden v Tab 3.

Tab. 3 Klasifikace pórů

Označení	Průměr	Popis			Vliv na vlastnosti
mikropóry	>3 nm	gelové	kapilární	technologické	smrštění
mesopóry	3-10 nm				smrštění
		10-50 nm			Pevnost, nasákavost, propustnost
makropóry	0,05-10 μm				Pevnost, nasákavost, propustnost
	10-1000 μm				pevnost

Ferreira, M., Kuosa, H., & Makkonen, L. Performance & Durability of Concrete in Extreme Cold Environment. CSLA Project – Task 1: Literature review.
<https://www.researchgate.net/publication/268146955>

Karbonatace přidat?

Během zrání vápenných malt dochází k vývoji pórového systému. U čistě vápenných malt karbonatační reakce – transformace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na CaCO_3 – způsobuje nárůst objemu o 10 %, protože molární objem hydroxidu vápenatého je $33,1 \text{ cm}^3$, zatímco u kalcitu je to $36,9 \text{ cm}^3$ (Thomson, 2004). Karbonatace vzdušného vápna tak sníží celkovou porozitu, ale velikost pórů se příliš nezmění. Pokud se jedná o hydraulické vápno, kromě karbonatace probíhá i hydratační reakce, která rovněž přispívá ke snížení celkové porozity, ale zároveň díky přítomnosti gelových pórů dojde i k posunu průměrné velikosti pórů k nižším hodnotám.

Po vyzrání vápenné malty dochází k interakci pojiva s okolním prostředím a tím k dalšímu vývoji porézního systému. V pojivu mohou probíhat chemické reakce, především rozpouštění a rekrystalizace uhličitanu vápenatého (tzv. selfhealing) nebo krystalizace druhotných anorganických solí (např. síran vápenatý, ettringit). Kromě těchto reakcí je porozita ovlivněna i mechanickými procesy jako je smršťování nebo vznik trhlin v důsledku působení mrazu.

Porézní systém stavebních materiálů charakterizují 3 parametry:

- **Celková porozita (TP)**, která je definována jako podíl objemu pórů (otevřených i neotevřených) a celkového objemu vzorku. Pórovitost je dále rozdělena na otevřenou a uzavřenou. Uzavřenou porozitu lze změřit jen zobrazovacími metodami, zatímco otevřenou porozitu navíc i nepřímými metodami založenými na zaplnění pórů buď kapalinou (v případě rtuťové porozimetrie nebo pórovitosti přístupné vodě) nebo plynným médiem (v případě fyzisorpce).
- **Distribuce velikostí pórů (PSD)** je vyjádřena distribuční křivkou, tedy závislostí přírůstků objemu pórů na jejich velikosti. Může být vyjádřena buď v diferenciálním tvaru jako frekvenční histogram nebo v integrálním tvaru jako kumulativní křivka.
- **Specifický povrch (SS)** je definován jako plocha povrchu pevné látky vztažená na jednotku hmotnosti (obvykle m^2/g). Lze jej vypočítat z hodnot celkové pórovitosti a distribuce velikosti pórů nebo nepřímo pomocí analytických technik.

3.4.3.2.1 RTUŤOVÁ POROZIMETRIE (MIP)

Ke stanovení pórovitosti přístupné vodě ve vzorcích historických malt lze využít postup dle normy ČSN EN 1015-10 (1015-10, 2000) nebo směrnici Rilem (Rilem, 1980), který spočívá ve vysušení vzorku na ustálenou hmotnost, jeho následným vakuovým nasycením vodou a zvážením vzorku pod vodou a na vzduchu. Otevřená pórovitost se vypočte jako podíl objemu otevřených pórů a celkového objemu.

Rtuťová porozimetrie představuje metodu pro stanovení objemu a distribuce velikosti pórů v rozsahu 3 nm až ca 600 μm . Je založena na jevu zvaném kapilární deprese, který se projevuje tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti (která ji nesmáčí - tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Dle některých studií je nutno brát v úvahu možnost zkreslení výsledků v důsledku mikrotrhlin, které vznikají působením tlaku rtuti během měření (Stefanidou, 2010).

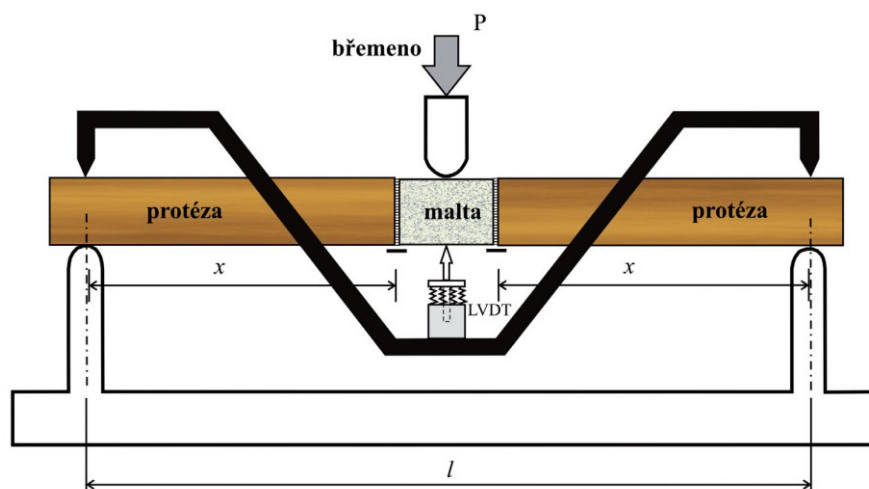
3.4.3.2.2 N_2 FYZISORPCE

Fyzisorpce je proces, při kterém se na povrch pevné látky naváží fyzikálními (van der Waalsovými) silami molekuly kapaliny nebo plynu. U anorganických stavebních materiálů se využívá fyzisorpce dusíku, kdy dojde k zaplnění pórů evakuovaného vzorku dusíkem. Měří se množství plynu, které se adsorbuje na povrchu. Výsledek je vyjádřen tzv. adsorpční izotermou - závislostí adsorbované látkového množství nebo objemu adsorbované látky na jejím relativním tlaku konstantní teplotě (Keppert, 2016). Metoda umožňuje stanovení specifického povrchu, zastoupení jednotlivých velikostí pórů a jejich objemů. Pro stanovení specifického povrchu vzorku se používají matematické metody založené na modelových situacích a aplikované vždy v určitém intervalu relativních tlaků. Nejznámější metoda, tzv. BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterma, představuje zjednodušený matematický odhad počtu molekul potřebných k pokrytí povrchu monovrstvou adsorpčního plynu (Pechoušek, 2010). Další adsorpce vede k tvorbě multivrstev. Po úplném zaplnění póru lze ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Fyzisorpce dusíku detekuje otevřené póry o průměru 1 až 150 nm, což vhodně doplňuje informace získané rtuťovou porozimetrií v oblasti malých pórů.

3.4.3.3 *Stanovení mechanické pevnosti*

Hydraulické vápno je pojivo s vyšší mechanickou pevností oproti vzdušnému vápnu a to díky přítomnosti křemičitanů vápenatých. Vzdušné vápenné malty se vytvrzují pouze karbonatací, zatímco hydraulické vápno tuhne kombinací hydratační a karbonatační reakce: hydratace vápenatých silikátů přítomných v hydraulickém vápno přispívá k počáteční pevnosti a karbonace hydroxidu vápenatého je zodpovědná za zesílení pevnosti v dlouhodobém výhledu. Hlavní slínkový minerál zastoupený v hydraulickém vápně je belit (C_2S), jehož hydratace probíhá pomaleji než u alitu (C_3S) – hlavní složky portlandského cementu. Dle literatury je podíl zhydratovaného belitu po 28 dnech v optimálních podmínkách činí jen 30 %, kdežto u alitu je tento podíl 70 % (Taylor, 1997). Proto se mechanická pevnost vyvíjí – roste – po dobu několika měsíců až let, Allen zaznamenal souvislý nárůst tlakové pevnosti u malt o složení NHL:písek 1:3 % obj. po dobu 2 let (Allen G.C., 2003).

Pro výzkum mechanických vlastností vápenných malt byl v ÚTAM navržen soubor nestandardních zkoušek (např. [a]), zohledňujících zejména časové problémy karbonatace vápenné malty a možnosti odběru materiálu ze stávajících zděných konstrukcí. Pro zkoušky jsou tedy používána tělesa nestandardních rozměrů, většinou o průřezu 20mm x 20mm pro malty s pískem o maximální velikosti zrna 4 mm. Délky zkušebních těles většinou nedosahují potřebnou velikost pro ohybové zkoušky. Proto bylo zavedeno tzv. protézování, kdy je zkušební těleso doplněno na délku, odpovídající podmínce Navierova předpokladu lineárního rozdělení napětí po průřezu při ohybu, (obr. x). Tento předpoklad je základem technické nauky o pružnosti a pevnosti materiálů a je použit při odvození matematických modelů potřebných pro vyhodnocení zkoušek. Při použití krátkého vzorku by byla měřená deformace navíc silně ovlivněna příspěvkem posouvající síly. Vhodným materiálem pro protézování malt je dřevo, neboť je dostatečně pevné, lehké, levné, dobře se obrábí a dobře se lepí.



Obrázek x. Zkouška ohybové pevnosti protézovaného vzorku malty tříbodovým ohybem, kde je

- P..... působící síla
- l..... rozpětí nosníku (vzorku)
- x..... délka protézy.

Vliv protézování je zanedbatelný podle výsledků zkoušek porovnávajících naměřené ohybové pevnosti na čistě maltových trámečcích s pevnostmi, zjištěnými na identickém materiálu při použití protézování. Rozlomená tělíska po zkoušce ohybem totiž byla použita pro testování vlivu protézování na možnost zkoušení ohybové pevnosti malt. Tělíska o velikosti cca 2 × 2 × 3 cm a 3 × 3 × 4 cm byla nastavena na délku potřebnou k ohybové zkoušce přilepením dřevěných protéž na oba konce a zatěžována čtyřbodovým ohybem. Poměr pevností protézovaného vzorku ku „standardnímu“, tj. celomaltovému dosahoval při zkouškách hodnot od 0,98 do 1,02, pokud došlo k porušení vzorku v

jeho střední části (v nenarušené maltě). Při hodnocení výsledku je nutné poznamenat, že se protézované vzorky většinou porušují v těsné blízkosti dřevěné protězy, nebo se od ní odtrhnou v tenké přechodové vrstvě malty. V takovém případě je zjištěná pevnost nižší a pohybuje se okolo 65-70 % pevnosti maltového vzorku pro tělesa o průřezu cca 2 cm × 2 cm, 80-100 % pro tělesa se stranami průřezu 3 cm × 3 cm. Jak již bylo řečeno, při výrobě protézovaného vzorku dochází k narušení oblasti malty v okolí řezné plochy lepeného konce. Technologie protézování tak vyžaduje úspěšně vyřešit problém zpevnění koncové oblasti a použití dostatečně pevného lepidla v kombinaci s přiměřeným typem zatěžování vzorku. Z tohoto hlediska je zřejmě v tomto případě tříbodový ohyb vhodnější než čtyřbodový, neboť méně namáhá oblast lepeného spoje. V ÚTAM se bandážuje (podkládá) lepená spára mezi maltou a dřevěnou protézou. Zkušební tělesa se pak lámou v místě největšího namáhání trámečku.

Při použití nestandardních vzorků se dále musíme vyrovnat s tzv. faktorem velikosti, tj. vlivem rozměrů vzorku na jeho chování a naměřené mechanické vlastnosti. Projevuje se tendence poklesu ohybové pevnosti s růstem velikosti vzorku, což odpovídá známému „vlivu velikosti“, tj. na menších vzorcích zjišťujeme větší ohybové pevnosti a pro porovnání s normativními hodnotami musí být korigovány. Nicméně, pokud jsou zkoušky prováděny na tělesech stejných rozměrů za účelem porovnání změn jejich chování v závislosti na jiných parametrech, není třeba se vlivem velikosti zabývat, neboť cílem není získat hodnoty pevností ekvivalentních normové zkoušce.

Reference:

Drdácký, M. Non-standard testing of mechanical characteristics of historic mortars. *International Journal of Architectural Heritage*. 2011, 5(4–5), 383–394.

<https://doi.org/10.1080/15583051003717788>

Drdácký, M. F. a D. Michoinová. Lime mortars with natural fibres. In: Brandt, A. M., V. C. Li a I. H. Marshall (eds.). *Brittle Matrix Composites 7*. Cambridge: Woodhead, 2003, 523–532. ISBN 978-1-85573-769-3.

4 POZOROVÁNÍ PROJEVŮ STÁRNUTÍ HYDRAULICKÉHO POJIVA NA VZORCÍCH HISTORICKÝCH MALT

4.1 POPIS VZORKŮ

K popisu problematiky stanovení původního pojiva historických malt byly vybrány 3 zástupci malt z významných staveb postavených v Praze nebo jejím blízkém okolí v období 14. – 16. století. V tomto období se v Praze vyrábělo kvalitní vysoce hydraulické vápno získané vypálením devonských vápenců z oblasti Barrandienu, označované jako Staropražské vápno či pasta di Praga (Bárta, 1961). Vlastnosti historických malt byly porovnány s vlastnostmi laboratorně připravené malty, jejíž pojivo bylo vyrobeno výpalem dvorecko-prokopských vápenců, tedy pravděpodobně ze stejné výchozí suroviny jako pojiva historických malt.

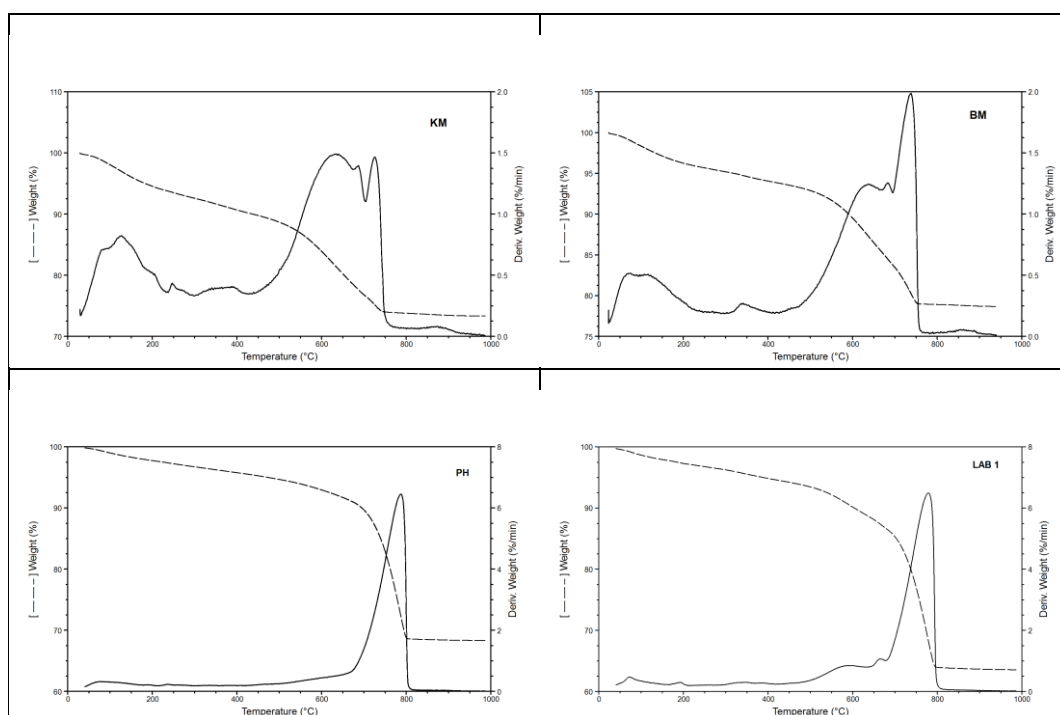
- **KM** je vzorek malty z původního gotického výplňového zdiva nad konstrukcí klenby oblouku Karlova mostu. Vzorek pochází ze sondy, která byla v roce 2007 vykopána mezi pilíři č. 13 a č. 14 (Příkryl, 2009; Characteristics of mortars from ancient bridges, 2012). Karlův most je nejstarším stojícím mostem přes řeku Vltavu v Praze a druhým nejstarším dochovaným mostem v České republice. Most byl postaven ve 14. století jako náhrada za pobořený Juditin most. Byl mnohokrát poničen povodněmi a následně opravován.
- **BM** je vzorek malty z výplňového zdiva inundačního mostu v Brandýse nad Labem, jehož zbytky byly odhaleny při rekonstrukci novodobého mostu v roce 2009. Renesanční most byl postaven v letech 1568 až 1569 stavitelem Matteem Borgorellim jako náhrada za poničený dřevěný most (Cihla, 2014).
- **PH** je vzorek malty ze vnitřního jádra hradební zdi nad Jelením příkopem na Pražském hradě. Tato 8 metrů vysoká a 3 metry široká zeď byla postavena Benediktem Rejtem na konci 15. století v rámci modernizace opevnění Pražského hradu (Kalina, 2009).
- **LAB** je vzorek laboratorní malty, jejímž pojivem je přirozeně hydraulické vápno. Vápno bylo připraveno vypálením dvorecko-prokopských vápenců (složení viz Tab. 3) v laboratorní peci při teplotě výpalu 1050°C. Množství hlavní hydraulické složky belitu C_2S je 36 %, obsah CaO 33 % (Válek, 2013; Válek, 2016). Malta byla připravena z vápenné kaše a písku Straškov smísením v poměru objemů 1:3, zkušební tělesa 4x4x16 cm byla uložena po dobu 90 dní při teplotě 20°C a relativní vlhkosti 90 %. Po této době byly vzorky uloženy 1,5 roku v exteriéru vystavené působení atmosféry (déšť, vlhkost, střídání teplot, mráz, působení oxidu uhličitého atd.).

Tabulka 3 Chemické složení surovin pro přípravu malty LAB stanovené rentgenovou fluorescencí (XRF)

Vzorek	Ztráta žháním	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	C.I.
DP vápenec	36,1	1,5	1,9	9,3	0,6	48,1	1,8	0,6
Straškov písek	-	1,3	9	76	4,8	3,2	4,2	-

4.2 TERMICKÁ ANALÝZA (TGA/DTG)

Naměřené termogramy (Obr. 9) ukazují, že průběhy křivek vzorků KM a BM jsou velmi podobné, v oblasti 100 – 450 °C vykazují poměrně značný hmotnostní úbytek (8,3 a 4,8 % hm.) a mezi teplotami 400 – 650 °C úbytek 13 %, resp. 10 %, který se projevuje širokým pásem se dvěma maximy a souvisí s rozkladem jemnozrnných modifikací uhličitanu vápenatého. Právě tento pás je možné považovat za ukazatel hydraulicity pojiva, vzniklý jemnozrnný vaterit nebo aragonit je zřejmě produktem karbonatace hydratovaných fází.



Obrázek 8 TGA/DTG křivky vzorků historických malt (KM, BM, PH) a laboratorně připravené malty (LAB)

Tabulka 4 Výsledky TGA/DTG analýzy pojivové frakce malt

vzorek	Hmot. úbytek (% hm.)				obsah (% hm.)		
	30-400°C	400-650°C	650-800°C	CO ₂ /H ₂ O vázaná	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
					jemnozrnný	hrubozrnný	celkem
KM	8,3	13,6	2,8	2,0	30,9	6,4	37,3
BM	4,8	10,1	4,9	3,1	22,9	11,1	34,0
PH	3,7	3,1	23,1	7,1	7,0	52,5	59,5
LAB	4,4	7,7	22,7	6,9	17,5	51,5	69,0

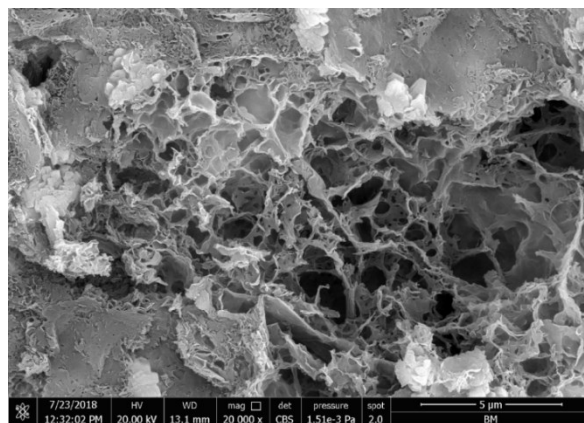
Z termogramů analyzovaných vzorků je patrné, že pojiva malt středověkých mostů KM a BM mají velmi podobné mineralogické složení, zatímco křivky vzorku zdící malty PH se svým průběhem podobají laboratorní maltě LAB. Jak bylo uvedeno v oddíle 3.1, obsah CaO v pojivu malty LAB stanovený XRD činil 33 % hm. Tento podíl po zpracování do malty teoreticky zkarbonatuje na 59% podíl CaCO₃. Tomuto množství se blíží hodnoty celkového obsahu CaCO₃ 59,5 % a 69 % získané v oblasti 400-850 °C u vzorků PH a LAB, kdežto u vzorků KM a BM činil tento obsah jen 37,3 %, resp. 34 %. Vypočtený poměr CO₂/H₂O_{vázaná} rovněž odpovídá u vzorků PH a LAB hodnotě pro středně hydraulické vápno, zatímco vzorky KM a BM leží nesprávně, vlivem dekarbonace hydraulického vápna, v oblasti pucolánových pojiv (Moropoulou, 2005).

Kromě celkově nižšího obsahu uhličitánů je zřejmé, že u vzorků KM a BM dochází k rozkladu většiny uhličitánů při teplotě 400-650 °C, což naznačuje jejich nedokonalou krystalizaci nebo menší velikost krystalů, jak bylo pozorováno u produktů karbonatace CSH vateritu a aragonitu. Částečně tedy může jemnozrnný CaCO₃ pocházet z karbonatace hydratovaných fází CSH a CAH, ale určitý podíl může být produktem karbonatace Ca(OH)₂, čemuž nasvědčuje nižší obsah kalcitu a poměrně vysoké množství chemicky vázané vody, která dokazuje přítomnost CSH a CAH. Je možné, že podmínky zrání malty uzavřené v konstrukci mostu (především nižší koncentrace CO₂) upřednostňovaly vznik metastabilních polymorfů před kalcitem. Zásadními faktory ovlivňujícími krystalizaci jednotlivých polymorfů jsou teplota, pH, koncentrace výchozích látek, druh a koncentrace nečistot (Tai, 1998; Ševčík, 2015). U vzorku malty z Karlova mostu (KM) převažuje dle XRD (viz níže) modifikace aragonitu, která může být stabilizována přítomností Mg²⁺ iontů (Kitamura, 2001), jejichž výskyt v pojivu ve výši 5,1 % byl ve vzorku malty KM prokázán silikátovou analýzou (Identifikace historických materiálů zkoušením malých vzorků, 2009). Dalším důvodem stabilizace aragonitu může být přídavek organického aditiva při přípravě malty, což již bylo předmětem několika studií (Vaječné proteiny v maltě Karlova mostu, 2009; Příkryl, 2009).

Další možnou příčinou vyššího obsahu vateritu a aragonitu ve vzorcích KM a BM může být jejich krystalizace z pórového roztoku, v němž se rozpustil v přítomnosti vody kalcit, který pocházel z karbonatace hydroxidu vápenatého. V čerstvé maltě se vlivem přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ udržuje pH prostředí vyšší než 12, což upřednostňuje krystalizaci CaCO_3 ve formě kalcitu (Tai, 1998), zatímco po vyčerpání hydroxidu karbonatací klesne pH a nastanou podmínky optimální pro formaci vateritu nebo aragonitu (Cizer, 2012).

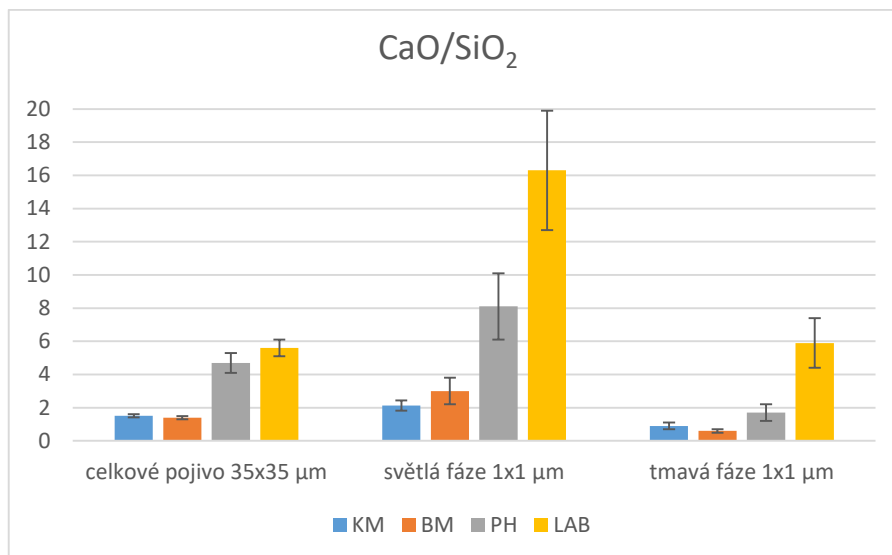
4.3 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM/EDS)

Pozorování pojiv historických malt v elektronovém mikroskopu potvrdilo přítomnost dekalifikace, jevu, který dle literatury (viz kapitola 2.3.3) probíhá v hydraulických pojivech vlivem působení oxidu uhličitého a vody. Na Obr. 12 je možné sledovat bílé krystaly CaCO_3 (podle velikosti pocházející z rekrystalizace nebo z karbonatace *CSH*) vyrůstající z dekalifikované síťovité matrice bohaté na SiO_2 .



Obrázek 9 SEM-BSE mikrofotografie, mikrostruktura pojiva historické malty BM (foto D. Frankeová)

Složení pojiva bylo charakterizováno pomocí EDS analýzy na plochách různých velikostí – celkové (bulk) pojivo na ploše $35 \times 35 \mu\text{m}$ a jeho jednotlivé fáze na ploše $1 \times 1 \mu\text{m}$, vždy bylo provedeno 10 měření a bylo vypočteno průměrné složení a poměr CaO/SiO_2 v jednotlivých fázích. Samostatné fáze v pojivu byly také identifikovány za použití analýz plochy $1 \times 1 \mu\text{m}$. Výsledné hodnoty poměru CaO/SiO_2 znázorněné na Obr. 10 ukazují, že vzorky KM a BM jsou celkově výrazně dekalifikovány.



Obrázek 10 Poměr CaO/SiO₂ získaný SEM/EDS analýzou pojivových fází analyzovaných vzorků

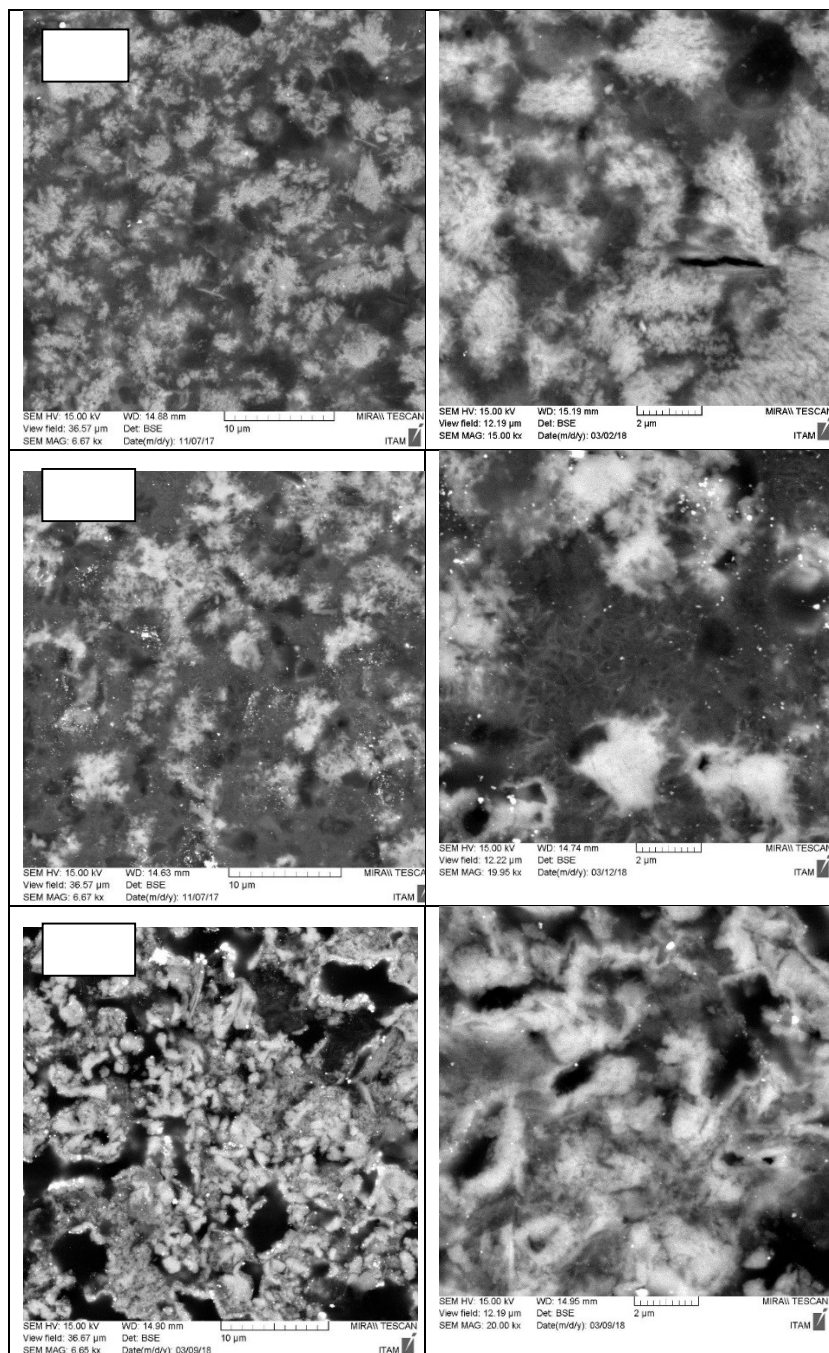
Obr. 11 ukazuje morfologie různých typů pojiva vzniklých přirozeným stárnutím historických (KM, BM a PH) a laboratorní malty (LAB). Postupné rozložení fází CSH má za následek vytvoření oblastí s různým chemickým složením, které lze rozlišit v SEM na základě rozdílu intenzity signálu analyzované detektorem zpětně rozptýlených elektronů (BSE). Světlejší oblasti na snímcích SEM představují fáze bohaté na Ca, zatímco tmavší oblasti představují dekalifikované fáze, které jsou ochuzeny o Ca. Průměrné složení pojiva v každém typu malty je shrnuto v tabulce 5.

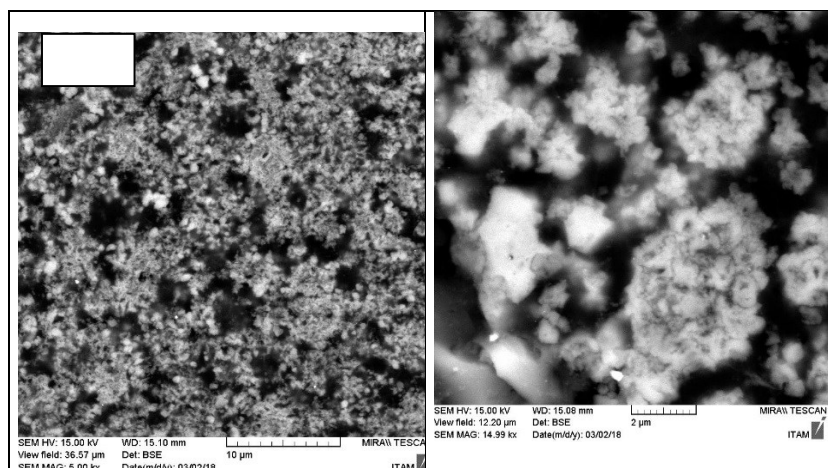
Tabulka 5 Průměrné složení pojiva získané SEM/EDS analýzou na plochách 36 μm² (jedná se přibližně o plochu zobrazenou u vzorků v levém sloupci obrázku 13) a vypočtený cementační index

	KM	BM	PH	LAB	DP vápenec*
CaO	52,8	54,9	75,3	80,6	76,1
SiO ₂	35,4	39,1	16,3	14,5	14,7
Al ₂ O ₃	7,1	4,4	4,4	2,1	3,0
MgO	2,3	1,1	1,3	1,7	2,4
Na ₂ O	0,2	0,1	0,3	0,3	
K ₂ O	0,5	0,2	0,7	0,6	
SO ₃	0,5	0,7	0,5	0,5	
FeO	1,6	0,9	1,8	1,1	2,9
Cl	1,9	2,0	0,67	0,53	0,59

* změřeno pomocí XRF

Tab. 5 znázorňuje průměrné složení pojiv a vypočtený cementační index CI. Pro srovnání je také uvedeno složení dvorecko-prokopského vápence (DP). Dle analýz SEM/EDS je možné klasifikovat pojiva PH a LAB jako pojiva se stejným stupněm hydraulicity jako DP vápenec, zatímco u pojiv KM a BM došlo vlivem dekalifikace pojiva ke zvýšení CI až na hodnotu 2.





Obrázek 11 SEM-BSE mikrofotografie, detail mikrostruktury studovaných malt, velikost plochy v levém sloupci je přibližně 36 μm^2 , velikost plochy v pravém sloupci je přibližně 12 μm^2 (foto D. Frankeová)

4.4 DÍLČÍ ZÁVĚRY

Analýzy ukázaly podobnost vzorků KM a BM odebraných z výplňového zdiva mostních konstrukcí a jejich odlišnost od jádrové malty PH a laboratorně připravené LAB. Malty KM a BM byly trvale vystaveny provlhčovacím a vysoušecím cyklům, což vedlo k dekalifikaci hydratovaných fází a k rozpouštění a znovuvysrážení CaCO_3 ve formě metastabilních polymorfů vateritu a aragonitu. Malta srovnatelného stáří uložená za stabilních podmínek bez zvýšené vlhkosti (PH) neobsahuje vaterit ani aragonit.

Všechny analytické metody potvrdily snížení obsahu Ca v pojivu, což může vést k nesprávným interpretacím výsledků analýz a nesprávnému určení kvality pojiva.

Výsledky pozorování projevů stárnutí hydraulických vápenných pojiv v historických maltách byly publikovány v článku *Influence of ageing conditions on the mineralogical micro-character of natural hydraulic lime mortars* (Frankeová).

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – ZRYCHLENÉ STÁRNUTÍ VÁPENNÝCH POJIV

5.1 SLOŽENÍ MALTOVÝCH SMĚSÍ

Experimentální část spočívá ve sledování změn složení mineralogických fází a charakteru porézního systému ve vápenných maltách působením oxidu uhličitého a cyklickým provlhčováním. Zvolené analytické metody se zaměřují především na popsání jevu dekalifikace (odvápnění) hydraulického pojiva, určení typu modifikace a velikosti krystalů uhličitanu vápenatého, stanovení parametrů porézního systému na mikro a nano úrovni.

Sada zkušebních vzorků byla sestavena tak, aby zahrnovala vápenná pojiva v co nejširším rozsahu hydraulicity – od vzdušného vápna po románský cement. Všechny vzorky malt byly na počátku experimentu již vyzrálé, neobsahovaly žádný nezkarbonatovaný hydroxid vápenatý. Vzorky byly analyzovány před započítáním experimentu a po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí. Složení jednotlivých malt a podmínky uložení jsou uvedeny v Tab. XX.

Tab. XX Složení sledovaných maltových směsí

označení	druh pojiva	pojivo (výrobce)	kamenivo	poměr pojivo/ plnivo	rok výroby/uložení
M1	vzdušné vápno	Čerták bílé vápno hašené (Vápenka Čertovy schody a.s.)	Provodín 0-4 mm	1:3 hm.	2012/odformováno za 1 den, 7 dní v 90±5 % RH, od té doby v 60±10 % RH a 20±5°C (Křivánková, 2019)
M2	přírozně hydraulické vápno	Hydradur NHL 5 (Otterbein GmbH, Německo)	Provodín 0-4 mm	1:3 hm.	2012/odformováno za 1 den, 7 dní v 90±5 % RH, od té doby v 60±10 % RH a 20±5°C (Křivánková, 2019)
M3	přírozně hydraulické vápno	NHL (experimentální výpal dvorecko-prokopského vápence)	CEN 0-2 mm	1:3 obj.	2014/odformováno za 4 dny, 90 dní v 90±5 % RH při teplotě 20°C, dále při laboratorních podmínkách Válek HMc
M4	vápno + OPC	Čerták bílé vápno hašené : cement bílý (HET CEM I 52.5 R, Aalborg Portland A/S, Denmark) (1:2)	Provodín 0-4 mm	1:6,6 hm.	2012/odformováno za 1 den, 7 dní v 90±5 % RH, od té doby v 60±10 % RH a 20±5°C (Křivánková, 2019)
M5	vápno + pucolán	Čerták bílé vápno hašené: Mefisto L05 (ČLUZ a.s.) (4:1)	Provodín 0-4 mm	1:3 hm.	2012/odformováno za 1 den, 7 dní v 90±5 % RH, od té doby v 60±10 % RH a 20±5°C (Křivánková, 2019)
M6	románský cement	románský cement (experimentální výpal Gartenau MBM, Polsko)	CEN 0-2 mm	1:3 hm.	2012/odformováno za 24 hod, potom pod vodou

Pojiva malt M1, M2, M4 a M5 tvoří komerční produkty (odkaz na technické listy), jejichž mineralogické složení stanovené metodou XRD je shrnuto v Tab. XX a chemické složení stanovené metodou XRF v Tab. XX. Vedle komerčně vyrobených pojiv byla do studie zahrnuta i dvě pojiva vyrobená experimentálním výpalem. Jedná se o přirozeně hydraulické vápno (M3) a románský (přírodní) cement (M6).

Přirozeně hydraulické vápno použité pro výrobu malty M3 bylo připraveno výpalem dvorecko-prokopského vápence, který obsahoval 10 % křemene a přibližně 5 % jílových minerálů. Výpal byl proveden v Experimentálním centru Ústavu teoretické a aplikované mechaniky AV ČR v Solvayových lomech ve Středočeském kraji (Replikace výroby vápna). Zde postavená experimentální vápenná pec byla navržena pro tradiční výpal vápna dřevem při teplotách 850-1200°C tak, aby technologicky odpovídala tradičnímu způsobu používanému do poloviny 19. století. Pálené kusové vápno bylo nadrceno a hašeno až po smíchání s pískem (Válek HMC).

Pojivo použité pro výrobu vzorků M6 (románský cement) bylo připraveno v rámci projektu Rocare v Ústavu keramiky a stavebních materiálů v polském Krakově (Stranieri, 2013). Surovina – vápenec s 11% obsahem křemene a s vysokým podílem jílu a dalších příměsí (29 % hm.) - pochází z historického ložiska Gartenau v Rakousku. Cement byl vypálen v rotační peci (průměr 1,6 m) v teplotním rozmezí 870-970°C. Slínek byl rozemletý a pojivo bylo proseto přes síto 150 µm. Přesný postup přípravy je popsán v literatuře (Gosselin, 2013).

Tab. XX. Mineralogické složení pojiv použitých na přípravu testovaných malt (XRD analýza)

minerál	vzorek	Čerták (M1, M5)	NHL 5 Hydradur (M2)	NHL DP (M3)	MBM Gartenau* (M6)	HET Cement bílý (M4)
oxid vápenatý	CaO			33,3		
portlandit	Ca(OH) ₂	88,9	64,3	1,5	5,8	
kalцит (vaterit)	CaCO ₃	7,7	9,1		7,7	
belit	2CaO . SiO ₂		18,6	36,2	30,4	16,1
alit	3CaO . SiO ₂					73,3
trikalcialuminát brownmillerit	3CaO · Al ₂ O ₃ 4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃		1,7	2,5	4	6,2
gehlenit	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂				2,4	
wollastonit	CaO.SiO ₂			1,7	2,6	
akermanit	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)		3,1			
hydrogarnet	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ -γ(OH) _{4γ}		3			
křemen	SiO ₂			0,7	4,1	
spurrit	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ CO ₃				8,4	
periklas	MgO			1,2		
amorfní podíl				19,7	35,2	

Tab. XX. Chemické složení pojiv použitých na přípravu testovaných malt (XRF analýza).

	Čerták (M1, M5)	Hydradur NHL 5 (M2)	NHL DP (M3)	MBM Gartenau* (M6)	HET cement bílý (M4)	Mefisto L05 (M5)
CaO	71,6	65,9	69,4	51,6	66,5	0
SiO ₂	0,5	7,3	12,5	26,2	29,8	54,1
Al ₂ O ₃		4,8	2,4	6,1	1,7	42,7
MgO	0,8	2,1	3,3	1,8	0,6	
Fe ₂ O ₃	0,1	1,4	2,0	2,6		0,9
K ₂ O	0,1	0,8	0,7	1,1		0,5
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,5	1,8	
SO ₃		0,1	0,2	0,3		
ztráta žiháním	26,6	17,5	8,9	9,9	1	3,1

* Starinieri (2013)

*Starinieri (2013)

V. Starinieri et al. / Cement and Concrete Research 46 (2013) 1–13

Gosselin, C. (2013). Composition and hydration of some Roman (Natural) cements. Inst Concr Tech Year Book, 2014, 64-72.

VÁLEK, Jan. Replikace výroby vápna. In: DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z., VALACH, J., eds. *Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek*. Praha: Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i, 2015, s. 149-161.

https://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/pov_-_cl_90-s.pdf

<https://www.het.cz/cs//download.html>

<https://www.cluz.cz/cz/mefisto-l05>

https://www.zkw-otterbein.de/produkte/alle_artikel/hydradur-nhl-5-detail-otterbein.de

5.2 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Vzorky malt 1-5 byly vyrobeny jako standardní zkušební tělíska o velikosti 4x4x16 cm, malta M6 byla ve tvaru válce o průměru 10 cm a výšce 2 cm. Z důvodu urychlení změn v pojivu malt vlivem působení CO₂ a vlhkosti byly vzorky rozřezány na menší tělesa - kvádry o velikosti 2x2x1 cm. Množství vzorků jednotlivých malt bylo různé podle dostupnosti původního materiálu, pohybovalo se mezi 60 až 110 kusy.



Obr. XX Vzorky malt M1 až M5 po rozřezání na zkušební kvádry.

Příprava vzorků na práškové (TA a XRD) analýzy

Vzorky malt byly jemně podrceny a prosetím byla oddělena pojivová frakce se zrnem menším než 0,063 mm, která byla dále analyzována.

Příprava vzorků na mikroskopické analýzy (SEM a Raman)

Pro tyto analýzy bylo nutné připravit analyzovanou plochu vzorku tak, aby byla co nejrovnější a aby působení oxidu uhličitého působilo pokud možno rovnoměrně od povrchu směrem do středu vzorku. Za tímto účelem bylo nutné vzorky méně soudržných malt (malty M1, M2, M3 a M5) nejprve zpevnit impregnací cyklododekanem. Tento postup se využívá v restaurátorské praxi pro dočasnou fixaci nebo zpevnění křehkých vzorků, cyklododekan totiž postupně sublimuje a po čase zůstává vzorek v původním stavu. Proces sublimace je možné urychlit v sušárně s cirkulací (40°C).

Vzorky malt byly umístěny na Petriho misku spolu s pevným cyklododekanem a vloženy do sušárny s teplotou 62°C (bod tání cyklododekanu). Po roztavení cyklododekanu došlo k jeho nasáknutí do vzorků malt. Po vyndání ze sušárny byly vzorky zchlazeny studenou vodou a upraveny na požadovaný tvar pomocí pily a brusky. Povrch byl zbrúšen pomocí SiC papíru hrubosti č. 120 (Obr. XX). Po 4 týdnech (z toho 10 dní v sušárně) byl proveden test na přítomnost cyklododekanu u vzorku M2 s využitím termické analýzy. Ve vzorku se již cyklododekan nevyskytoval, pás jeho rozkladu při 155°C

nebyl v termogramu přítomen. Takto upravené vzorky byly analyzovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Pro pozorování v elektronovém mikroskopu byly vzorky zality do epoxidové pryskyřice a byl připraven nábrus tak, aby bylo odebráno co nejmenší množství vzorku z připravené rovinné plochy.



Obr. XX: Vzorky malty M2 se zarovnaným povrchem.

Příprava vzorků na měření porozity (N₂ fyzisorpce a MIP)

Pro MIP a byly použity fragmenty malt o velikosti vhodné pro umístění do měřících kyvet. Vzorky byly rozřezány okružní diamantovou pilou na fragmenty o objemu přibližně 1 cm³, který odpovídá objemu penetrometru. Pro N₂ fyzisorpci bylo nutné vzorek zmenšit tak, aby mohl být umístěn do měřící kapiláry o průměru 8 mm.

Příprava vzorků na mechanické zkoušky

Mechanické vlastnosti malt byly charakterizovány pomocí hodnot pevnosti v tahu za ohybu. Protože se jednalo o malé vzorky nestandardní velikosti, bylo nutno vzorky upravit tzv. protézováním (metodika je detailně popsána v kapitole 2.4.3.4). Tělíška o velikosti cca 2 × 2 × 3 cm a 3 × 3 × 4 cm byla nastavena na délku potřebnou k ohybové zkoušce přilepením dřevěných protéz na oba konce a zatěžována tříbodovým ohybem. Dřevěné trámečky byly nalepeny k maltovým vzorkům pomocí tmelu na bázi epoxidových pryskyřic Sikadur-30 Normal.



Obr. XX: Vzorky malty M3 po zkoušce v tahu za ohybu.

5.3 PODMÍNKY ZRYCHLENÉHO STÁRNUTÍ VZORKŮ

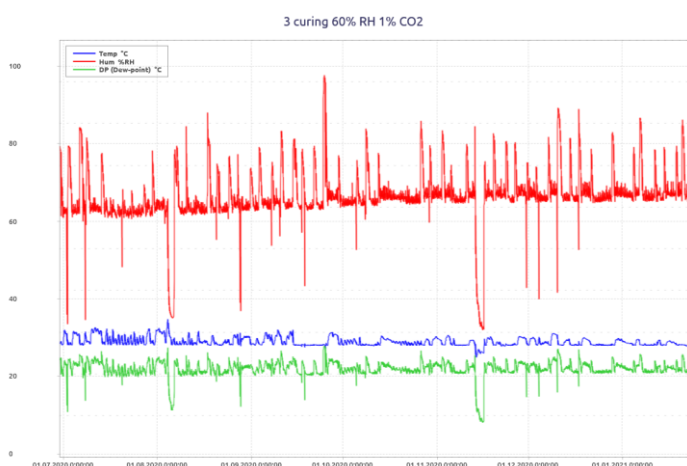
Pro posouzení vlivu kolísající vlhkosti a působení oxidu uhličitého o různých koncentracích byly pro každou maltu připraveny 3 sady zkušebních vzorků, které byly vystaveny různým režimům po dobu 180 dní (Tab. XX). Režim 1 zahrnuje vliv působení cyklického provlhčování vzorků a zvýšené koncentrace CO_2 , sada vzorků byla umístěna v CO_2 inkubátoru (Memmert Inco 2 – Obr. XX). Sada vzorků Režimu 2 byla také umístěna v inkubátoru, ale nebyla cyklicky provlhčována. Sada vzorků Režimu 3 byla naopak opakovaně sycena vodou, ale byla umístěna v laboratoři v atmosferické koncentraci CO_2 . V inkubátoru byla udržována RH 60 %, ale po nasycení vzorků vždy na několik hodin hodnota RH vzrostla k přibližně 80 % (viz Obr. Xx). Proto byla na dno inkubátoru umístěna nádoba s chloridem vápenatým, který absorboval vlhkost a po ustálení na 60 % RH byla tato nádoba odebrána (zpravidla po 12-16 hodinách), chlorid vápenatý byl vysušen a opětovně použit.



Obr. XX: Sady vzorků před začátkem experimentu.

Tab. XX: Režimy zrychleného stárnutí maltových vzorků

podmínky uložení	Popis	Teplota průměr °C	Relativní vlhkost průměr %	Koncentrace CO ₂ % obj.
režim 1	Cyklické provlhčování CO ₂ inkubátor	28,9	66,4	1 %
režim 2	Bez provlhčování CO ₂ inkubátor	28,9	66,4	1 %
režim 3	Cyklické provlhčování laboratoř	23,6	34,6	0,04 %



Obr. XX: Vlevo – vzorky umístěné v CO₂ inkubátoru, vpravo - záznam relativní vlhkosti a teploty prostředí uložení vzorku sad 1 a 2 (CO₂inkubátor) z dataloggeru Comet S3120 (červeně relativní vlhkost % RH, modře teplota °C, zeleně rosný bod °C).

Prosycení vzorků destilovanou vodou bylo prováděno 2x týdně, ve 3-4 denních intervalech. Vzorky byly umístěny na plastové děrované podložky tak, aby bylo možné z časových důvodů provádět cyklické prosycení vodou vždy u několika desítek vzorků najednou (Obr. XX). Prosycení vodou bylo realizováno kapilární nasákavostí, vzorky byly ponořeny asi 2 mm v destilované vodě do úplného nasycení. Doba ponoření vzorků se měnila v závislosti na parametrech porézních systémů jednotlivých malt, přičemž nejdelší byla u malt s nejmenším průměrem pórů, tj. u malty vápenocementové a u malty s pojivem románským cementem.



Obr. XX Umístění vzorků malt na platech umožňujících prosáknutí více vzorků najednou.

Pro analýzy a zkoušky bylo zvoleno následující značení vzorků:

malta/stáří/režim zrychleného stárnutí, kde je

malta – M1 až M6

stáří – ref (před začátkem zrychleného stárnutí), 30, 180

režim zrychleného stárnutí – 1, 2, 3.

5.4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Vzorky malt byly před zahájením experimentu, v jeho průběhu (stáří 30 dní) a po jeho skončení (stáří 180 dní) testovány v laboratořích Ústavu teoretické a aplikované mechaniky v Praze a v Telči, není-li uvedeno jinak. Tato kapitola uvádí jen parametry a konfigurace analytických přístrojů, principy a uplatnění jednotlivých metod jsou uvedeny v kapitole 2.4.3.

5.4.1 Termická analýza (TGA/MS)

TGA/MS analýza vzorku (termogravimetrický analýza s detekcí hmotnostním spektrometrem) byla provedena na přístroji SDT 650 firmy TA Instruments v rozmezí teplot 25-1000°C. Na analýzu bylo naváženo 30-40 mg vzorku do keramického kelímku, spalování probíhalo v N₂ atmosféře rychlostí ohřevu 10°C za min. Analýza uvolněných plynů při zahřívání byla provedena pomocí hmotnostního spektrometru. Vzorek byl před analýzou jemně rozetřen v porcelánové misce a proset přes síto 0,063 mm (analyzoval se pouze propad sítem).

Pro vyhodnocení zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích byl hmotnostní úbytek zaznamenaný během analýzy rozdělen na tři dílčí úbytky dle probíhajících dějů:

interval teplot 25-450°C -> dehydratace hydratovaných fází

interval teplot 450-650°C -> rozklad uhličitanu vápenatého CaCO₃I

interval teplot 650-850°C -> rozklad uhličitanu vápenatého CaCO₃II

Pro upřesnění rozkladu CaCO₃ byla provedena detekce CO₂ uvolněného během analýzy pomocí hmotnostní spektrometrie. U analyzovaných vzorků byla kromě oxidu uhličitého zaznamenána hmotnostním spektrometrem i voda uvolněná během ohřevu vzorku (analýzy). Z těchto záznamů je patrné, že voda se odpařuje od začátku analýzy při laboratorní teplotě až do 450-500°C, přičemž množství vody při 500°C je několikanásobně nižší než množství oxidu uhličitého, a proto byl při kvantifikaci hmotnostních úbytků zahrnut interval 450-500°C do oblasti rozkladu CaCO₃I. Poměr CO₂/H₂O, tj. celkového množství oxidu uhličitého (450-850°C) k celkově uvolněnému množství vody (50-450°C). Tento poměr je dle metodiky Moropoulou (lit) inverzním vyjádřením hydraulicity vápenného pojiva, tj. čím je poměr nižší, tím je pojivo více hydraulické.

Hmotnostní úbytky 450-650°C a 650-850°C byly přepočteny na množství CaCO₃ dle rovnic

$$\% CaCO_3 I = (m_I * MM_{CaCO_3}) / MM_{CO_2}$$

$$\% CaCO_3 II = (m_{II} * MM_{CaCO_3}) / MM_{CO_2}$$

kde je

m_I hmotnostní úbytek v rozmezí teplot 450-650°C

m_{II} hmotnostní úbytek v rozmezí teplot 650-850°C

MM_{CaCO₃} molekulová hmotnost CaCO₃

MM_{CO₂} molekulová hmotnost CO₂

Poměr mezi karbonátovou a hydraulickou složkou pojiva byl vypočten dle vztahu

$$CO_2/H_2O = \frac{(m_I + m_{II})}{m}$$

m je hmotnostní úbytek v rozmezí teplot 25-450°C.

5.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS)

Data použitá v předložené práci byla naměřena na přístroji MIRA II LMU (Tescan Corporation, Brno, EDX detektor: Bruker Corporation, Berlín). Leštěné nábrusy vzorků byly naprášeny tenkou vrstvou

uhlíku pro zajištění vodivosti a SEM-EDX analýza byla provedena při urychlovacím napětí 15 kV a pracovní vzdálenosti 15 mm.

Vzorky malt byly zkoumány v modu zpětně odražených elektronů (BSE), který podle různých odstínů šedi poskytuje informaci o chemickém složení materiálu, přičemž chemické prvky s vyšším atomovým číslem se jeví světlejší. Chemické složení vzorků bylo analyzováno pomocí energiově disperzního rentgenového analyzátoru EDS metodou plošných analýz.

5.4.3 Rentgenová difrakce (XRD)

Frakce malt bohatá na pojivo (propad sítem 0,063 mm) byla podrobena kvantitativní difrakční analýze, provedené na přístroji D8 Advance Bruker v úhlovém rozsahu (2θ): 5-80°, při elektrodovém napětí 40 mA, 40 kV. Kvantitativní fázová analýza amorfni i krystalické frakce byla provedena Rietveldovou metodou s využitím vnitřního standardu (NIST SRM 676a, α -Al₂O₃, 10 % hm.).

V analyzovaných vzorcích byla zjištěna přítomnost minerálů příslušejících ke kamenivu – křemen (quartz), živec (feldspar), muskovit (muscovite) a kaolinit (kaolinite). Celkový obsah složek kameniva byl použit k upřesnění výsledků termogravimetrické analýzy - podíly uhličitanu vápenatého I a II byly přepočteny tak, že 100 % netvoří navážku vzorku před analýzou, ale navážka snižená o obsah kameniva získaný z XRD. Obsah uhličitanů tedy mírně vzrostl.

5.4.4 Rentgenová fluorescence (XRF)

K charakterizaci vstupních surovin pro přípravu maltových směsí bylo stanoveno prvkové složení metodou XRF na přístroji Supreme 800 firmy Oxford Instruments. Před měřením byly práškové vzorky pojiv fixovány do KBr tablet.

Chemické složení surovin bylo vyjádřeno v oxidické formě jednotlivých prvků.

5.4.5 Ramanova spektroskopie

Distribuce mineralogických fází byla zjišťována pomocí Ramanova mikroskopu DXR3xi (Thermo Scientific) vybaveného výkonným EMCCD detektorem. Spektra byla měřena ve spektrálním rozsahu 1800-50 cm⁻¹ z plochy 600 x 400 μm s krokem měření 2 μm. Excitační laser o vlnové délce 532 nm a výkonu 5 mW na vzorku byl zafokusován na povrch nábrusů pomocí objektivu s 50x zvětšením

(N.A.=0.75). Naměřené mapy skládající se z 60501 spekter byly analyzovány v programu OMNICxi metodou MCR (Multivariate Curve Resolution).

Kontaminace mikroorganismy byla měřena na povrchu neupravených vzorků z plochy 515x350 μm s krokem měření 6 μm .

5.4.6 Rtuťová porozimetrie (MIP)

Porézní systém maltových směsí byl charakterizován pomocí dat změřených na porozimetru Autopore IV 9500 firmy Micromeritics. Vzorky malt byly rozřezány okružní diamantovou pilou na fragmenty o objemu přibližně 1 cm^3 , který odpovídá objemu přístrojovému penetrometru. Nízkotlaká analýza probíhala v rozsahu tlaků 0–207 kPa, vysokotlaká analýza probíhala v rozsahu tlaků 0,207–228 MPa, rozsah měření velikosti pórů je 0,005–360 μm .

Data byla použita na stanovení otevřené pórovitosti a distribučních křivek velikostí pórů.

5.4.7 N_2 fyzisorpce

Data použitá v předložené práci byla naměřena na přístroji ASAP 2020 od firmy Micromeritic na fragmentech maltových vzorků. Velikost vzorků byla upravena tak, aby bylo možné je umístit do kapiláry o průměru 8 mm. Vzorky byly před měřením odplyňovány 12–20 hodin při 80°C.

Touto metodou byly charakterizovány póry v rozmezí velikostí 2 až 150 nm. Specifický povrch (SSA) byl stanoven metodou Brunauer – Emmett – Teller (BET). Distribuce velikosti pórů PSD byl odvozen postupem Barrett – Joyner – Halenda (BJH).

5.4.8 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR křivky byly naměřeny v Centru pro magnetickou rezonanci (St. Petersburg State University Research Park) pomocí spektrometru Bruker Avance III 400 WB NMR (magnetické pole 9,4 T) za použití 4mm sondy CP/MAS. Larmorovy frekvence pro zkoumané jádro ^{29}Si je 79,5 MHz. Vzorky byly vloženy do rotoru oxidu zirkoničitého o průměru 4 mm, který se točil při 12,5 kHz (pro jádra ^{29}Si). Tekutý tetramethylsilan byl použit jako externí reference pro jádra ^{29}Si . Ve všech spektrech byl zaznamenán signál s hodnotami izotropního chemického posunu (δ_{iso}) mezi –120 ppm a –70 ppm, což je oblast charakteristická pro křemík v tetraedrické koordinaci SiO_4 [1]. Rozšíření linií každého signálu naznačuje převážně amorfní povahu silikátových produktů přítomných ve zkoumaných pojivech [2].

Pásky při -85 ppm a -79 ppm jsou charakteristické pro strukturní jednotky Q^2 a Q^1 v CSH gelu [1]. Signál v rozsahu $-75 \leq \delta_{iso} \leq -69$ ppm indikuje jednotky Q^0 [5]. Signály při hodnotách izotropního chemického posunu cca. -115 ppm a -110 ppm odpovídají jednotkám Q^4 (trojrozměrně síťované celky) a signály -100 ppm a -93 ppm strukturním jednotkám Q^3 (místa s rozvětvenými řetězci) v silikátové struktuře [8]. Ostrá rezonance při cca. -105 ppm nebo -107 ppm označuje dobře krystalizované jednotky typu Q^4 , připisované křemenu [5].

Vzhledem k časové i finanční náročnosti NMR analýzy byla naměřena jen spektra malt M2 až M6 před a po 180 dnech zrychleného stárnutí pouze u sad 1 (1 % CO₂, cyklické vlhčení).

1. G. Engelhardt, Silicon-29 NMR of solid silicates, in: R.K. Harris, R. Wasylishen (Eds.), *Encycl. Magn. Reson.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007, <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0506>.
2. B. Walkley, J.L. Provis, Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements, *Mater. Today Adv.* 1 (2019) 100007, <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>.
5. W. Kunther, Z. Dai, J. Skibsted, Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from ²⁹Si MAS NMR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 86 (2016) 29–41, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.012>.
6. A.R. Brough, C.M. Dobson, I.G. Richardson, G.W. Groves, In situ solid-state NMR studies of Ca₃SiO₅: hydration at room temperature and at elevated temperatures using ²⁹Si enrichment, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3926–3940, <https://doi.org/10.1007/BF00355951>.
7. Q. Li, A.P. Hurt, N.J. Coleman, The application of ²⁹Si NMR spectroscopy to the analysis of calcium silicate-based cement using biodentine™ as an example, *J. Funct. Biomater* 10 (2019) 1–18, <https://doi.org/10.3390/jfb10020025>
8. Sevelsted, T. F., and Skibsted, J. (2015). “Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy.” *Cement and Concrete Research*, Elsevier Ltd, 71, 56–65.

5.4.9 Pevnost v tahu za ohybu

Pro zkoušení mechanických vlastností maltových směsí byla použita metodika, vyvinutá a ověřená v ÚTAM AV ČR (popis viz kapitola 2.4.3). Pevnost v tahu za ohybu se zjišťuje na kompozitních trámečcích namáhaných tříbodovým ohybem. Experimentálně zjištěné hodnoty je třeba přepočítat na hodnoty

ekvivalentní pevnostem ze standardních testů, zejména pro možnost vzájemného porovnávání mechanických vlastností. Pro vápenné malty se používá vzorec

$$f_c = f_e / (h/a)^{-1,9114}$$

kde

f_c značí vypočtenou tlakovou pevnost ekvivalentní hodnotám zjištěným standardní zkouškou

f_e značí experimentálně zjištěnou tlakovou pevnost na nestandardních vzorcích

h výšku zkušebního tělesa

a menší stranu zkušebního tělesa.

Zkouška byla provedena na referenčních a 180 dní stárnutých tělesech 2x2x1 cm, výsledek je průměrem z 5 paralelních měření.

6 VÝSLEDKY

Studované maltové směsi jsou velmi různorodé systémy, jejichž vlastnosti jsou určeny použitým druhem plniva a typem pojiva. Kvalita sledovaných poživ se pohybuje od vzdušného vápna k románskému cementu, tedy zahrnuje pojivové systémy různé hydraulicity. Experimentální část byla zaměřena na popsání změn v mikrostruktuře, mineralogickém složení a fyzikálních vlastností malt po jejich vystavení působení vody a oxidu uhličitého (zrychleného stárnutí). Záměrem práce je vyhodnotit vliv tří různých režimů zrychleného stárnutí. Jako referenční vzorky byly použity již vyzrálé malty, tedy takové, u nichž již došlo ke karbonataci hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý, u hydraulických poživ k hydrataci slínekových minerálů. Zrání malt probíhalo za standardních podmínek daných příslušnými normami. Dosud publikované studie se zabývají převážně urychlováním stárnutí/zrání čerstvých malt.

Pro přehlednější interpretaci naměřených výsledků byly malty rozděleny do tří skupin po dvou maltách s kvalitativně podobným pojivem, a sice:

- malty s pojivem na bázi vzdušného vápna – malta M1 se vzdušným vápnem a malta M5 s vápeno-metakaolinovým pojivem
- malty s pojivem na bázi přirozeně hydraulického vápna – malta M2 s komerčním produktem a malta M3 s vápnem připraveným tradičním výpalem
- malty s pojivem na bázi cementů – malta M4 s obsahem portlandského a malta M5 s románským cementem.

6.1 MALTY S POJIVEM NA BÁZI VZDUŠNÉHO VÁPNA M1 A M5

6.1.1 Chemicko-mineralogické vlastnosti

Změny ve složení mineralogických fází před a po procesu zrychleného stárnutí byly sledovány pomocí termické analýzy (TGA/MS), rentgenové difrakce (XRD), nukleární magnetické rezonance (NMR) a Ramanovy spektrometrie.

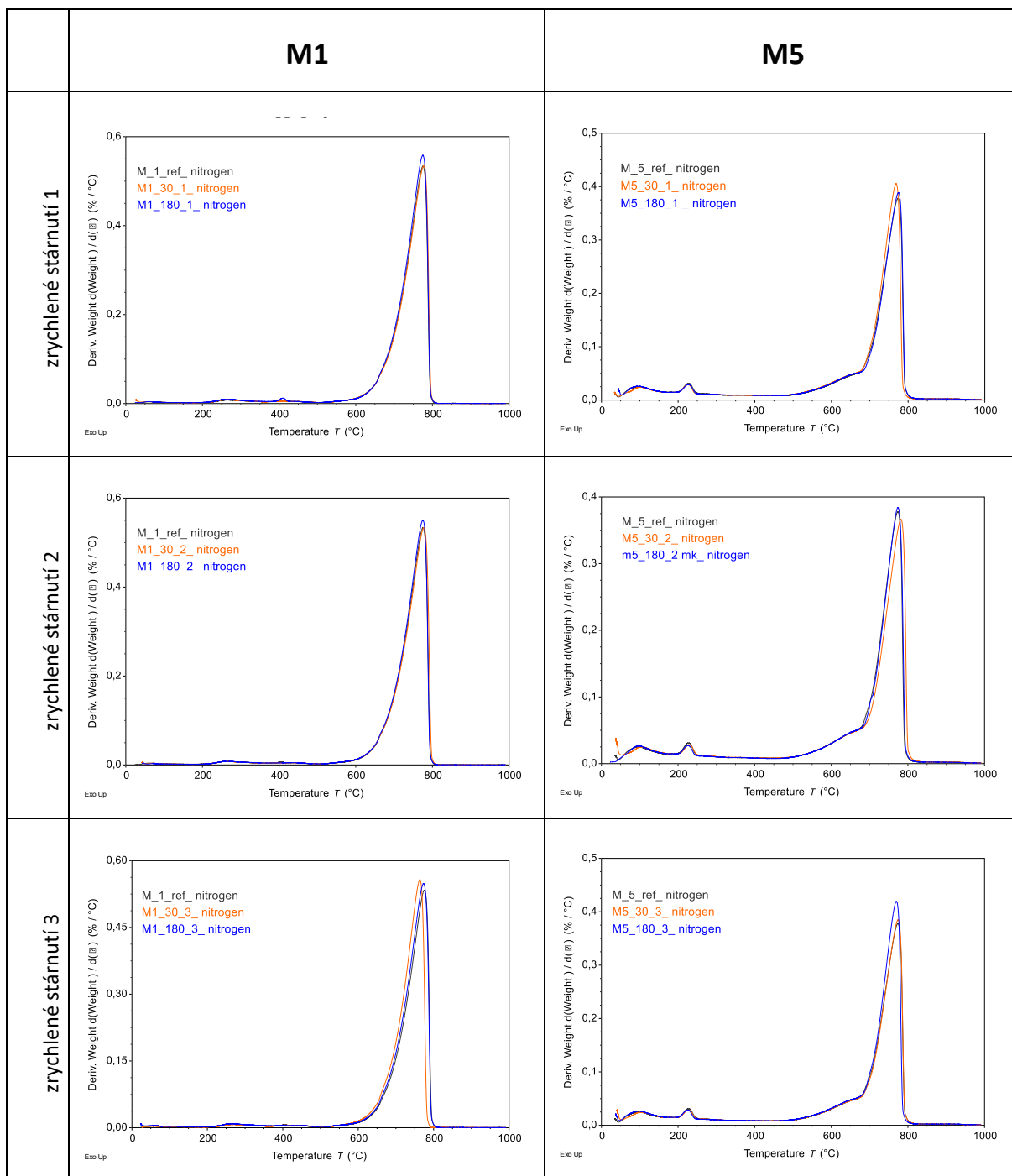
Vzorky obou malt v různých stářích stárnutí mají průběh TGA křivek typický pro vápenná pojiva s jedním dominantním dějem – rozkladem uhličitánu vápenatého. U vzorku M1, vzdušného vápna, se tento děj projevuje na křivce DTG pásem v rozmezí teplot 600-800°C (Obr. XX). Pokud ovšem vápno má nějaký hydraulický podíl (vzorky M2-M6), dochází k deformaci pásu, ke vzniku raménka či pásu s více maximy na straně nižších teplot, to znamená, že začátek rozkladu uhličitánu vápenatého se posouvá k teplotám 450-500°C (lit.). To může být obecně způsobeno buď přítomností metastabilních

polymorfů uhličitanu vápenatého (vaterit a aragonit (Sauman+další)), přítomností amorfního CaCO₃ nebo nedokonale krystalizovaného kalcitu. Uhličitan rozkládající se v teplotním intervalu 450-650°C je v dalším textu nazvaný jako CaCO₃I, uhličitan s teplotou rozkladu 650-850°C je označen jako CaCO₃II. Křivky DTG pro malty M1 a M5 pro různé režimy umělého stárnutí jsou zobrazeny na Obr. XX, hmotnostní úbytky související s jednotlivými ději uvádí Tab. XX. Výpočet poměru CO₂/H₂O a obsahu CaCO₃ je uveden v kapitole XXXX.

Tabulka XX. Termogravimetrická analýza vzorků malt M1 a M5 (označení vzorků – malta/stáří/režim zrychleného stárnutí).

vzorek	hmotnostní úbytek %			poměr CO ₂ /H ₂ O	CaCO ₃ celkem (hm. %)
	50-450°C	450-650°C	650-850°C		
M1 ref	1,69	1,89	37,07	23,1	88,55
M1/30/1	1,76	1,87	37,39	22,3	89,23
M1/180/1	1,99	1,85	38,83	20,4	92,45
M1/30/2	1,59	1,96	37,89	25,1	90,57
M1/180/2	1,6	1,98	37,98	25,0	90,82
M1/30/3	1,47	2,3	36,55	26,4	88,30
M1/180/3	1,8	2,03	38,67	22,6	92,50
M5 ref	5,79	4,2	25,16	5,1	66,73
M5/30/1	5,52	4,43	25,22	5,4	67,39
M5/180/1	5,78	4,3	25,16	5,1	66,95
M5/30/2	5,76	4,2	25,26	5,1	66,95
M5/180/2	5,65	4,18	25,33	5,2	67,07
M5/30/3	5,64	4,28	25,1	5,2	66,77
M5/180/3	5,85	4,39	25,82	5,2	68,66

Získaná data ukazují, že křivky malty M5 se liší od křivek malty M1 přítomností menšího pásu při teplotě 220°C, který přísluší C₃AH₆ (Lit.), hydratovanému hlinitanu vápenatému, což je produkt pucolánové reakce mezi portlanditem a metakaolinem. Dalším rozdílem je výše popsané rozšíření pásu rozkladu CaCO₃ k nižším hodnotám, které značí přítomnost uhličitanů rozkládajících při teplotách 450-650°C, které jsou pravděpodobně produktem karbonatace hydratovaných fází. Toto rozšíření je patrné již v referenčním vzorku před započítáním zrychleného stárnutí.



Obr. XX DTG křivky vzorků malt M1 a M5 po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech (1,2,3); osa x: teplota (°C), osa y: derivace hmotnosti (%/°C).

Z termogramů je patrné, že u malty M1 ani M5 vystavením podmínkám zrychleného stárnutí nedošlo z hlediska termické analýzy k podstatnějším změnám. Poměr $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ se výrazněji neodchýlil od hodnoty referenčního vzorku, u M1 po 180 dnech u vzorků sady 1 a 3, které byly cyklicky provlhčovány, vzrostl celkový obsah uhličitánu vápenatého přibližně o 4 %. Kontaktem s kapalnou vodou

pravděpodobně došlo ke karbonataci portlanditu, který byl dosud nepřístupný pro CO₂ z důvodu pokrytí jeho krystalů vrstvou uhličitanu vápenatého v raných fázích karbonatace čerstvé matly (lit.).

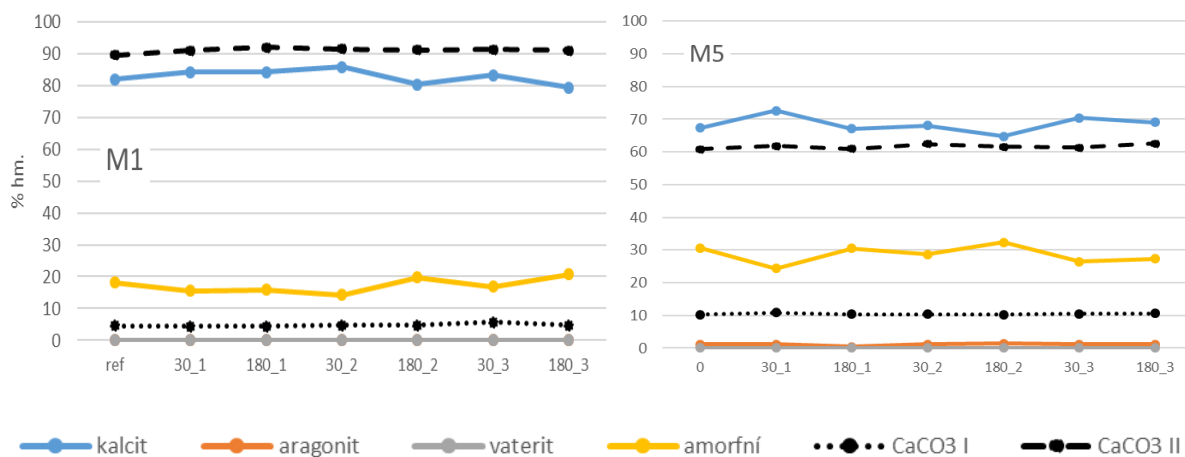
Tab. XX. XRD analýza vzorků malt M1 a M5 – mineralogické složení

M1	M1_ref	M1_30_1	M1_180_1	M1_30_2	M1_180_2	M1_30_3	M1_180_3
křemen	5,9	6,3	3,4	5,3	4,7	9	3,3
kalцит	76,9	78,9	81,2	81,1	76,4	75,7	76,7
živec		0,2	0,5	0,5	0,5		
amorfní podíl	17,1	14,6	15,4	13,5	18,9	15,3	20
M5	M5_ref	M5_30_1	M5_180_1	M5_30_2	M5_180_2	M5_30_3	M5_180_3
křemen	6	6,6	5,7	7,5	6	6,4	5,4
kalцит	63,3	67,7	63,2	63,1	60,8	65,8	65,4
aragonit	1	1,1	0,4	1,1	1,3	1	1,1
muscovit		0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7
kaolinit	0,9	1,1	1,4	1,3	0,8	1,3	1,6
amorfní podíl	28,8	22,7	28,7	26,6	30,4	24,8	25,8

Pro doplnění a upřesnění dat získaných termickou analýzou byla provedena na identických vzorcích i rentgenová difrakce (Tab. XX.). Oproti TGA, tato metoda dokáže určit modifikace uhličitanu vápenatého, stanovit obsah slínkových minerálů i složek kameniva, které jsou teplotně stálé a tudíž neposkytují z termické analýzy žádnou informaci. Dle metodiky popsané v kapitole XXXX bylo zastoupení složek pojiva stanovené XRD analýzou přepočteno tak, že byl odstraněn vliv různého obsahu složek kameniva ve vzorcích. Výsledné hodnoty byly vyneseny do společného grafu s obsahy uhličitanu vápenatého CaCO₃I a CaCO₃II (Obr. XX).

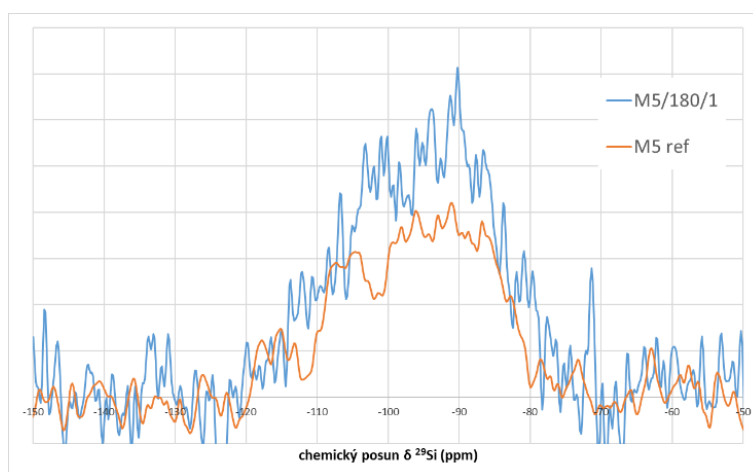
Z Obr. XX je zřejmé, že množství stanoveného CaCO₃ metodou TGA neodpovídá součtu obsahů všech modifikací stanovených XRD metodou. Zpravidla je celkový obsah CaCO₃ určený TGA vyšší, protože část je v amorfní nebo špatně krystalované formě, takže je v XRD zahrnut do amorfního podílu. K tomuto jevu došlo zřejmě u vzorků M1, kde amorfní podíl činí 14-20 %, přestože pojivem je vzdušné vápno. U vzorku M1/180/1 XRD potvrzuje závěry TGA – snížení amorfního podílu a nárůst obsahu kalčitu, pravděpodobně způsobené karbonatací zbytkového portlanditu. U vzorku sady 3 tento jev není průkazný. U malty M5 dochází k vyšším výkyvům v obsahu amorfní fáze, což souvisí zřejmě s 20%

obsahem metakaolinu – XRD amorfni látky – v pojivu, která přechází do analyzované frakce v různých podílech. Lze konstatovat, že ani u XRD stejně jako u TGA se na výsledcích malty M5 zrychlené stárnutí v zásadě neprojevovalo.



Obr. XX. Obsah kalcitu, vateritu, aragonitu a amorfni fáze stanovený metodou XRD a obsah CaCO₃I a CaCO₃II stanovený metodou TGA v různém stáří ošetřovaných vzorků (30 a 180 dní).

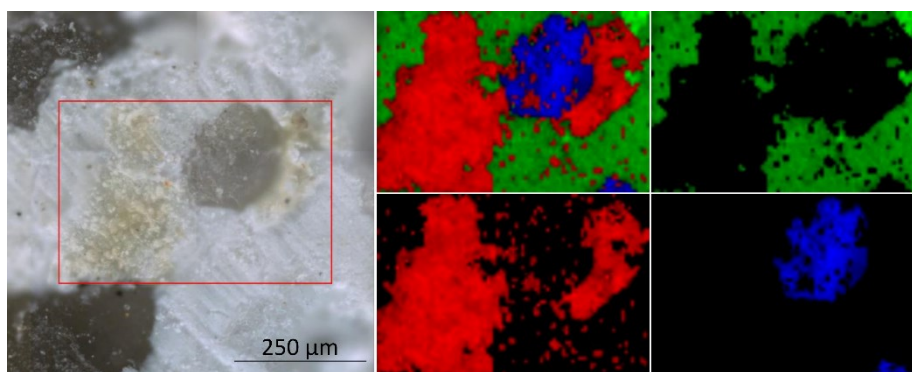
Vzorky M5 ref a M5/180/1 byly analyzovány metodou nukleární magnetické rezonance. Jejich interpretace je u tohoto pojiva komplikována vysokým šumem a spojením všech signálů jednotlivých strukturních jednotek SiO₄ do souvislého pásu z intervalu chemických posunů -80 ppm až -120 ppm. Důvodem tohoto splynutí je přítomnost metakaolinu v pojivu a tudíž široká škála vazebných koordinací křemíkových atomů. Ze spekter před a po 180 denní expozici není možné činit jednoznačné závěry.



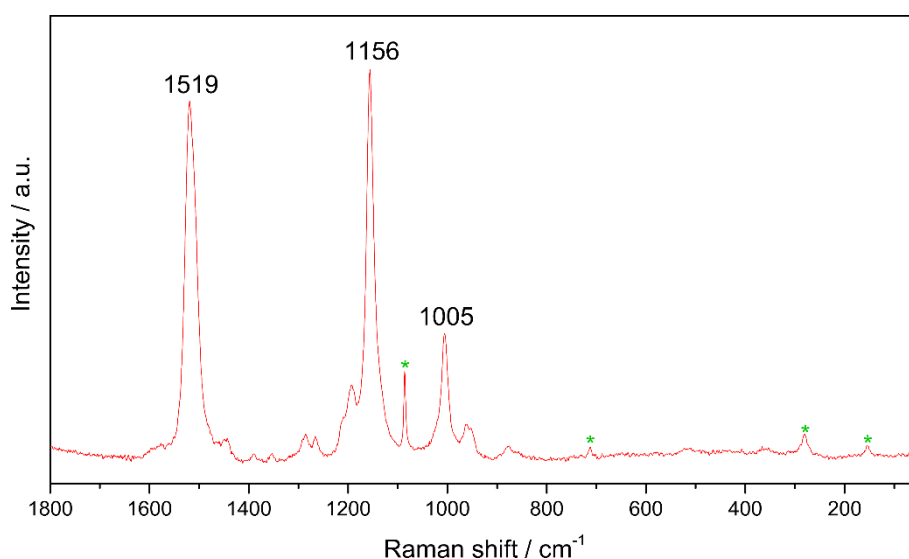
Obr. XX. ²⁹Si MAS NMR spektrum vzorku M5 před začátkem experimentu a po 180 dnech působení 1 % CO₂ a cyklického provlhčování (režim 1)

Analýza Ramanovou spektrometrií prokázala kontaminaci vzorků sady 1 a sady 3 (cyklicky provlhčované vzorky) malt M1 a M5 nespecifikovanými mikroorganismy produkující pigment na bázi karotenoidů (lit.), které má velmi intenzivní Ramanovo spektrum (Obr. XX). Jako převažující krystalická modifikace CaCO₃ se vyskytuje kalcit. Přítomnost jiných polymorfů nebyla prokázána.

Naměřené spektrum je charakterizováno dvěma intenzivními pásy s vlnočty 1519 cm⁻¹ a 1156 cm⁻¹, které přísluší **stretching** vibracím $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ a $\nu_2(\text{C}-\text{C})$ řetězci konjugovaných dvojných vazeb. Pás nižší intenzity s vlnočtem 1085 cm⁻¹ patří rocking vibraci ν_3 skupin CH₃ navázaných na řetězec. Dle literatury (Jehlička) získané spektrum odpovídá beta-karotenu.



Obr. XX Videobraz s vyznačenou oblastí měření + MCR analýza: zeleně kalcit, červeně karotenoidy, modře křemen.



Obr. XX Ramanovo spektrum karotenoidů s pozicemi hlavních pásů. Pásky označené (*) patří kalcitu.

Dle Jehličky_2014 („*Raman Spectroscopy of Microbial Pigments*“) spektrum odpovídá beta-karotenu (Synechocystis sp. strain PCC 6803 culture)

6.1.2 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

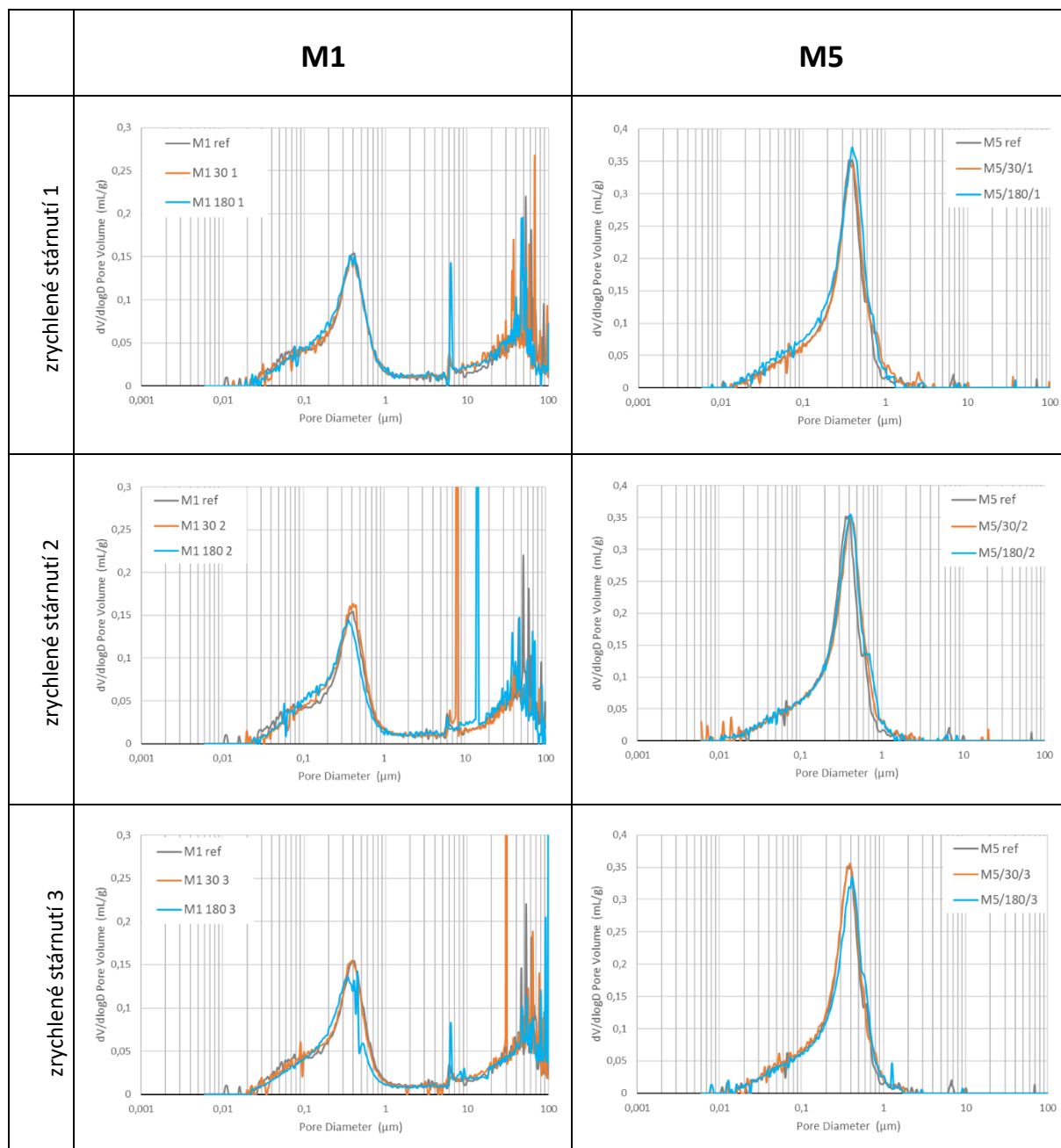
Pro získání komplexní informace o porézním systému vzorků malt je nutné kombinovat různé metody měření porozity, protože neexistuje jediná, která by pokryla rozsah pórů 2 nm až stovky μm . V této práci byly využity metody dusíkové fyzisorpce a rtuťové porozimetrie.

Tabulka XX udává hodnoty celkové porozity získané rtuťovou porozimetrií pro malty M1 a M5 po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí. Tato dvojice malt s pojivem na bázi vzdušného vápna má dle očekávání nejvyšší porozitu (29 – 35 %) ze všech testovaných malt. Největší odchylka od hodnoty referenčního vzorku je zaznamenána u vzorků M1/180/1 a M1/180/3, tedy u vzorků vystavených cyklickému provlhčování a vyšší koncentraci CO_2 současně. Jedná se o snížení porozity o 2,6 %. To je v souladu s výsledky TGA a XRD způsobeno pravděpodobně dodatečnou karbonatací reziduálního portlanditu, protože molární objem vznikajícího CaCO_3 je o 11 – 14 % větší než molární objem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Thiery Investigation...Thomson 2004). **U vzorku M5/180/1 se celková porozita zvýšila o 10,6 %.**

Tabulka **XX**: Hodnoty porozity získané rtuťovou porozimetrií v % po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí v režimech 1, 2 a 3.

vzorek	ref	30_1	180_1	30_2	180_2	30_3	180_3
M1	31,4	29,0	28,8	31,0	30,5	31,2	28,8
M5	32,1	32,7	35,5	33,5	34,0	33,0	32,2

Další charakteristikou porézního materiálu získanou metodou MIP je distribuce velikostí pórů. Distribuční křivky malt M1 a M5 před zahájením experimentu a po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí jsou znázorněny na Obr. XX. Malta M5 u všech měřených vzorků vykazuje unimodální distribuci, tj. křivku s jedním vrcholem. Maximum pásu leží při 400 nm, póry větší než 1 μm se v pojivu malty M5 nevyskytují. Na distribučních křivkách malty M1 jsou patrné dva vrcholy, hlavní leží stejně jako u malty M5 u velikostí pórů přibližně 400 nm, ovšem druhý široký pás se nachází v oblasti velikostí pórů 10-100 μm a naznačuje přítomnost smršťovacích trhlin.

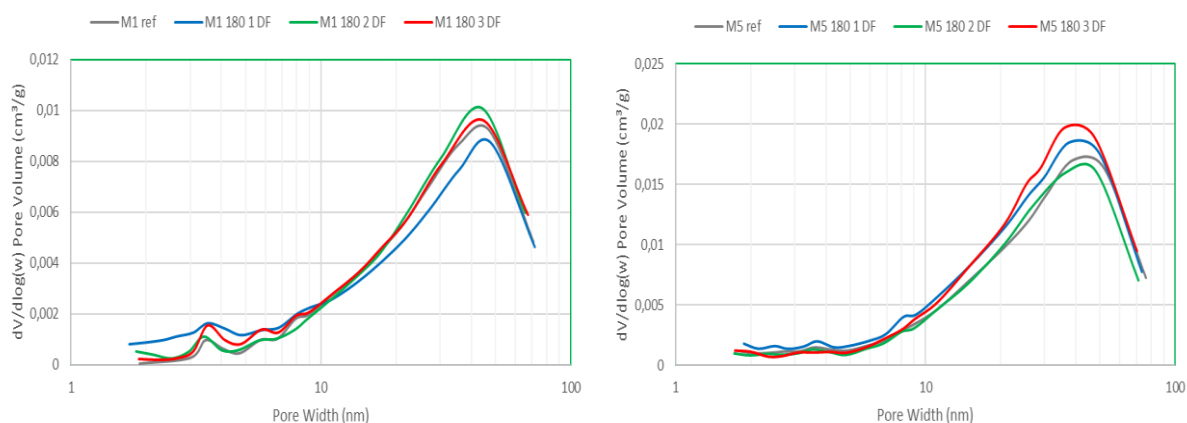


Obr. XX: Distribuční křivky malt M1 a M5 v oblasti velikostí pórů 0,01 – 100 μm měřené rtuťovou porosimetrií ve stářích 30 a 180 dní v různých režimech zrychleného stárnutí, osa x: průměr póru (μm), osa y: derivace objemu pórů (mL/g).

Distribuční křivky vzorků obou malt po 30 a 180 dnech vystavení vlivu vody a oxidu uhličitého nevykazují žádný významnější odklon od referenční křivky nestárnutého vzorku.

Pro objasnění změn v porézním systému vzorků vzniklých v důsledku působení vody a CO_2 byly vzorky před a po 180-denním ošetřování analyzovány metodou N_2 fyzisorpce, která umožňuje charakterizaci

pórů v oblasti nanopórů. Na obr. XX jsou znázorněno zastoupení velikostí pórů v rozmezí 2-100 nm získané metodou N₂ fyzisorpce.



Obr. XX: Distribuční křivky velikostí pórů o velikosti 2 – 100 nm měřené N₂ fyzisorpcí, porovnání stavu před a po 180 dnech zrychleného stárnutí, osa x: šířka póru (nm), osa y: derivace objemu pórů (cm³/g).

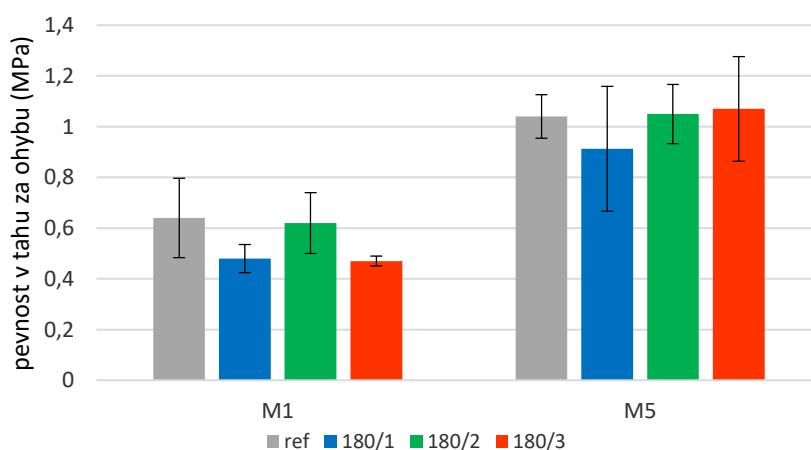
Na získaných křivkách malty M1 je patrný úzký symetrický pás v oblasti velikostí pórů 3 až 5 nm, který bývá přiřazován pórům v CSH gelu (lit.). Tento pás zcela chybí u malty M5, jejíž pojivo je tvořeno vzdušným vápnem a metakaolinem. U vzorku M1/180/1 se tento pás zploštil, ale celkový objem pórů velikosti 2 až 5 nm se významně zvýšil, což je překvapivé u nehydraulického vápna. Možnou příčinou tohoto zvýšení by mohla být částečná transformace krystalického CaCO₃ na amorfni formu (Brecevic), která může obsahovat nanopóry v tomto rozmezí. Obě malty mají velmi podobný tvar distribuční křivky s nevýraznými změnami na vzorcích vystavených působení vody a oxidu uhličitého.

Vývoj v průměrné velikosti pórů stanovené metodami N₂ fyzisorpce (2-150 nm) a MIP (0,005-375 μm) udává Tabulka XX. V oblasti gelových a malých kapilárních pórů u malty M1 (vzdušné vápno) došlo ve všech třech podmínkách uložení ke zmenšení pórů, a naopak v oblasti větších kapilárních pórů a trhlin ke zvětšení pórů. Tyto změny jsou pravděpodobně vyvolány rozpouštěním uhličitánu vápenatého v pórovém roztoku v kapilárních pórech a jeho vysrážení v pórech menší velikosti.

Tabulka XX: Průměrná velikost pórů a měrný povrch malt M1 a M5 stanovený metodami MIP a N₂ fyzisorpce po 180 dnech umělého stárnutí.

malta	vzorek	prům.velikost pórů (nm)		měrný povrch BET (m ² /g)
		N ₂ fyzisorpce	MIP	
M1	M1 ref	26,75	266	1,6
	M1/180/1	17,53	288,7	2,0
	M1/180/2	23,65	311,3	1,8
	M1/180/3	23,89	283,3	1,8
M5	M5 ref	21,37	175,5	3,3
	M5/180/1	20,21	157,6	4,2
	M5/180/2	22,26	166	3,2
	M5/180/3	22,67	166,5	3,6

Pevnosti v tahu za ohybu referenčních vzorků a vzorků po 180 dnech zrychleného stárnutí jsou znázorněny na Obr. XX. Hodnoty referenčních vzorků odpovídají publikovaným hodnotám pevností pro vzdušné vápno a vápenometakaolinové pojivo (Nunes,Vejmelkova). Přestože u některých vzorků je měření zatíženo relativně velkou směrodatnou odchylkou, zdá se, že vzorky nesyčené vodou (M1/180/2 a M5/180/2) zachovávají svou pevnost i po 180 dnech v CO₂ inkubátoru. Mírný pokles je zaznamenán u vzorků provlhčovaných, pravděpodobně vlivem vymývání pojiva z malt.



Obr. XX: Pevnost v tahu za ohybu vzorků malt M1 a M5 před a po 180 dnech zrychleného stárnutí.

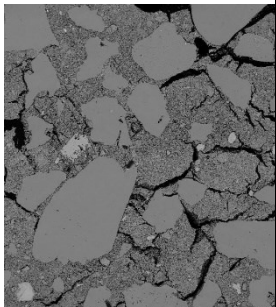
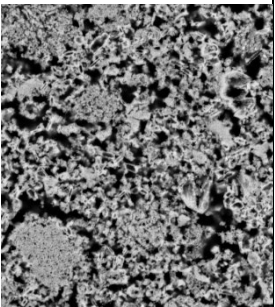
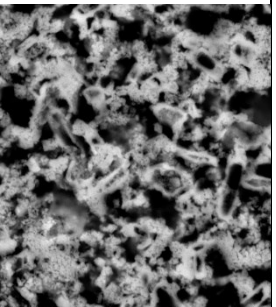
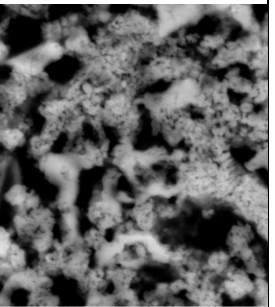
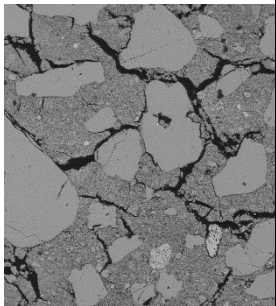
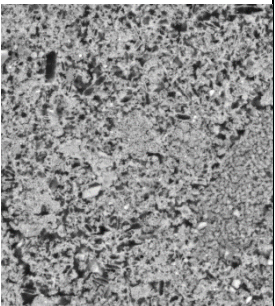
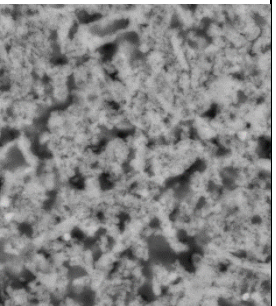
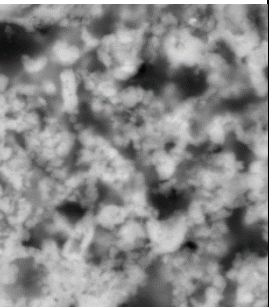
Nunes, C. P., Slížková, Z., Křivánková, D., & Frankeová, D. (2012). Effect of linseed oil on the mechanical properties of lime mortars. *Engineering Mechanics*, 172, 955-67.

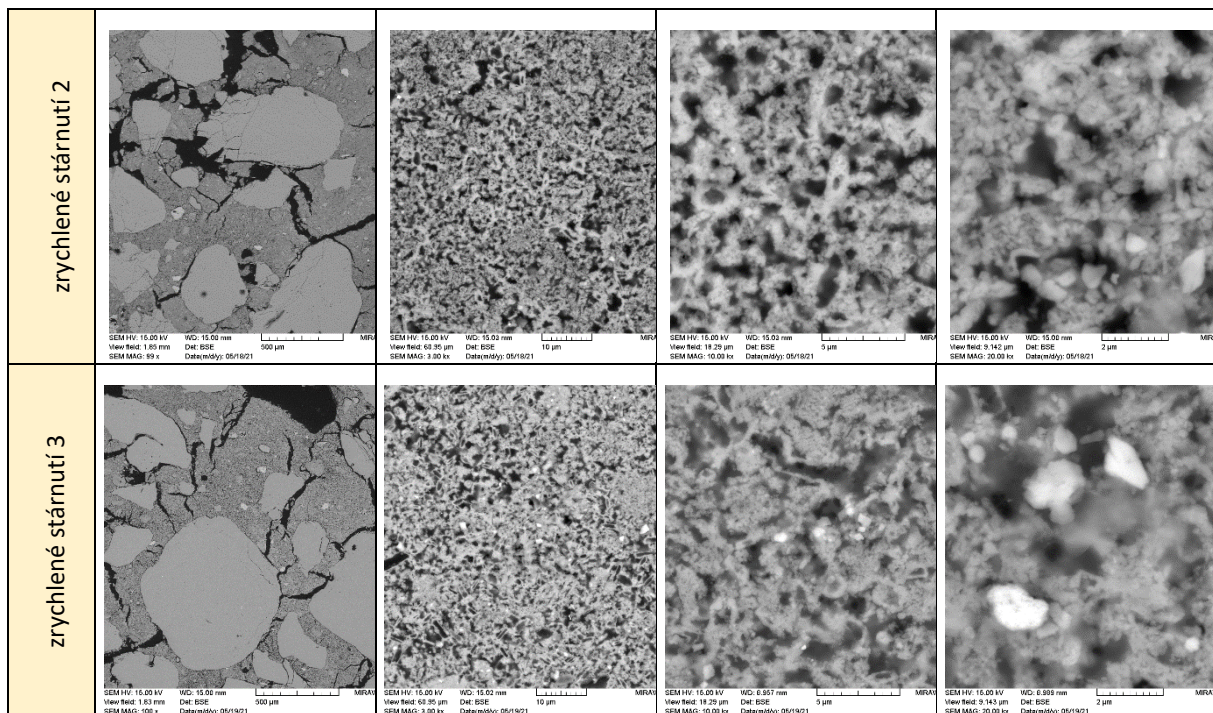
Vejmelková, E., Keppert, M., Keršner, Z., Rovnaníková, P., & Černý, R. (2012). Mechanical, fracture-mechanical, hydric, thermal, and durability properties of lime–metakaolin plasters for renovation of historical buildings. *Construction and Building materials*, 31, 22-28.

6.1.3 Charakterizace mikrostruktury

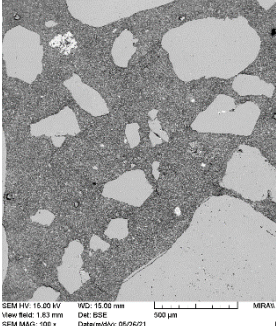
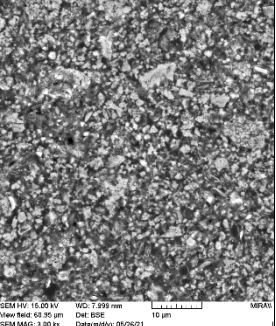
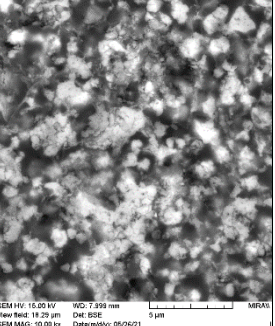
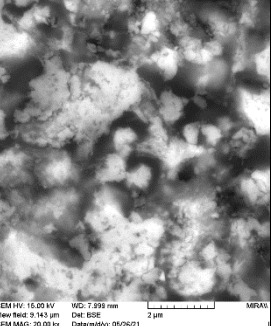
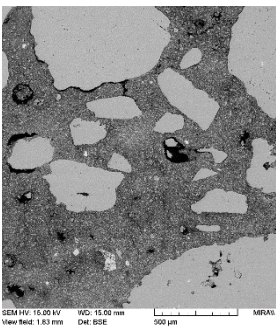
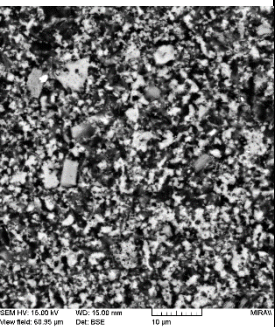
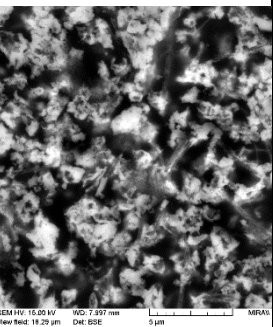
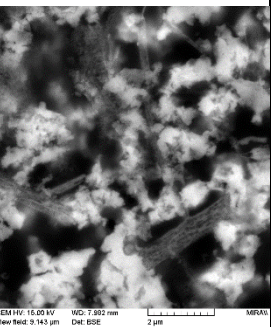
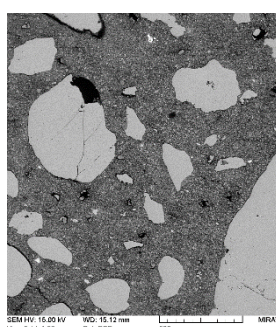
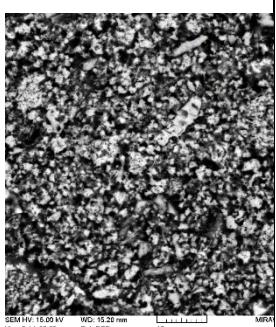
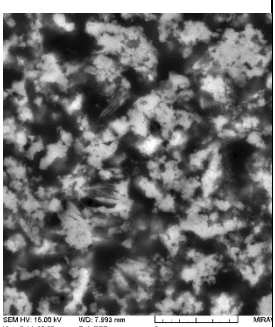
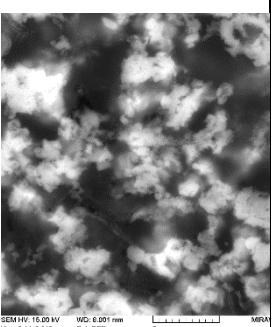
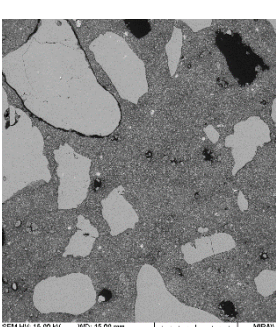
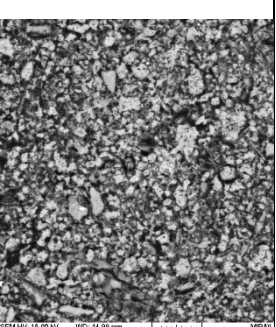
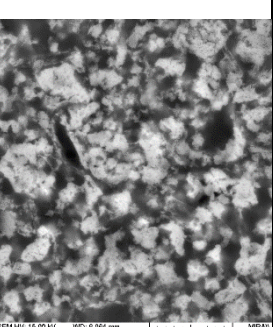
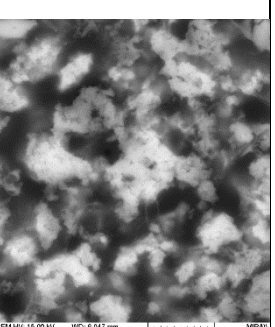
Elektronová mikroskopie umožnila zobrazovat strukturu pojiv studovaných malt při velkých zvětšeních. Na Obr. XX je zobrazena na BSE snímcích struktura vzorků malty M1 s pojivem vzdušným vápnem při různých zvětšení před započítím a po 180 dnech zrychleného stárnutí ve třech různých režimech.

Mikrostruktura pojiva u všech vzorků se jeví homogenní, je tvořena shluky krystalů kalcitu velikosti 100-200 nm, jejichž tvar nelze vzhledem k jejich malé velikosti rozpoznat. U referenčního vzorku se vyskytují obdélníkové útvary s prázdnou vnitřní částí. **zbytky po portlanditu?** Na snímcích se zvětšením 100x jsou patrné trhliny dosahující šířky až 100 μm , jinak je velikost pórů rovnoměrná odpovídající velikosti útvarů CaCO_3 . Tato zjištěnou jsou ve shodě s výsledky MIP analýzy, která ukázala bimodální distribuci pórů.

Malta M1	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M1 ref				
zrychlené stárnutí 1				



Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M1 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.

Malta M5	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M5/1				
M5/180/1				
M5/180/2				
M5/180/3				

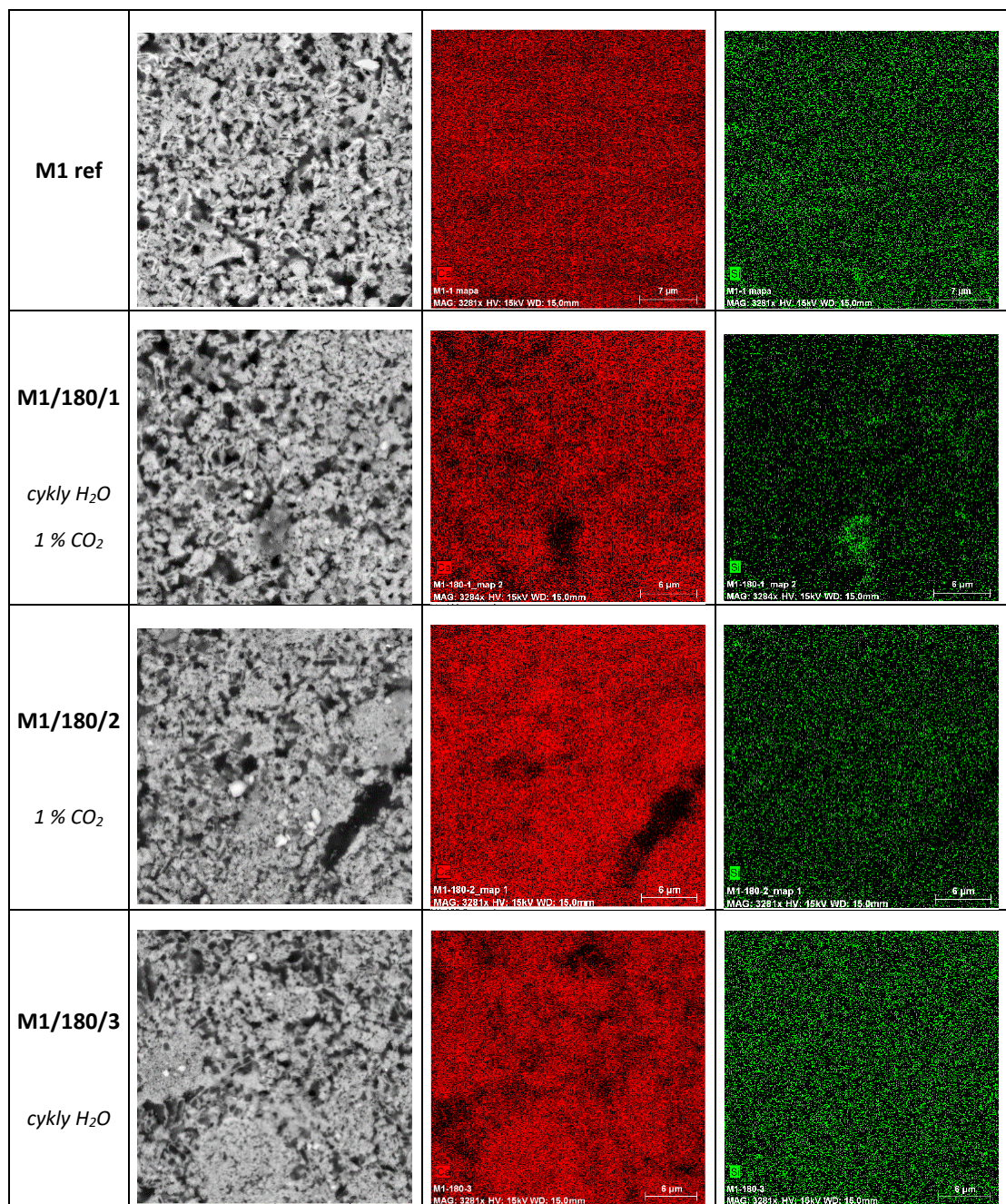
Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M5 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšeních 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.

Chemické složení stanovené pomocí EDS analyzátoru bylo sledováno za účelem sledování změny v zastoupení jednotlivých prvků v pojivu vlivem působení vody a oxidu uhličitého. Jedná se především o poměr vápníku a křemíku, takže u vzdušného vápna (malta M1), kde křemík není obsažen ve složkách pojiva, nemá smysl tento parametr stanovovat. V Tab. XX jsou uvedena složení referenčních vzorků před zahájením zrychleného stárnutí a po 180 dnech vystavení vlivu vody a CO₂. Uvedená hodnota je průměrem z 5 až 6 plošných analýz o rozměru 60x60 μm.

M1	M1 ref	stdv	M1/180/1	stdv	M1/180/2	stdv	M1/180/3	stdv
CaO	98,3	0,2	95,5	0,8	97,1	0,9	96,7	0,6
SiO ₂	0,5	0,2	1,1	0,4	0,8	0,2	0,4	0,1
Al ₂ O ₃	0,1	0,0	0,5	0,2			0,2	0,0
MgO	0,5	0,2	1,1	0,2	1,3	0,2	0,8	0,1
Na ₂ O	0,1	0,0	0,7	0,0				
SO ₃	0,3	0,1	0,5	0,1	0,6	0,0	0,6	0,2
Cl	0,1	0,0	1,4	0,2	0,8	0,3	1,4	0,3
FeO	0,2	0,1					0,2	
Ca/Si	281,2		116,7		163,5		342,6	
CaO/SiO₂	209,9		87,2		122,1		255,8	
M5	M5 ref	stdv	M5/180/1	stdv	M5/180/2	stdv	M5/180/3	stdv
CaO	76,5	2,5	72,4	1,1	68,3	0,8	69,9	1,0
SiO ₂	12,2	1,1	14,5	0,5	16,8	0,3	16,3	0,9
Al ₂ O ₃	9,8	1,4	12,3	0,6	13,9	0,7	13,3	0,6
MgO	0,5	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1
Na ₂ O	0,1	0,0						
K ₂ O	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0		
SO ₃	0,3	0,1	0,7	0,0	0,6	0,0		
Cl	0,2	0,0	0,3	0,1				
TiO ₂	0,2	0,1						
FeO	0,4	0,1						
Ca/Si	8,4		6,7		5,4		5,8	
CaO/SiO₂	6,3		5,0		4,1		4,3	

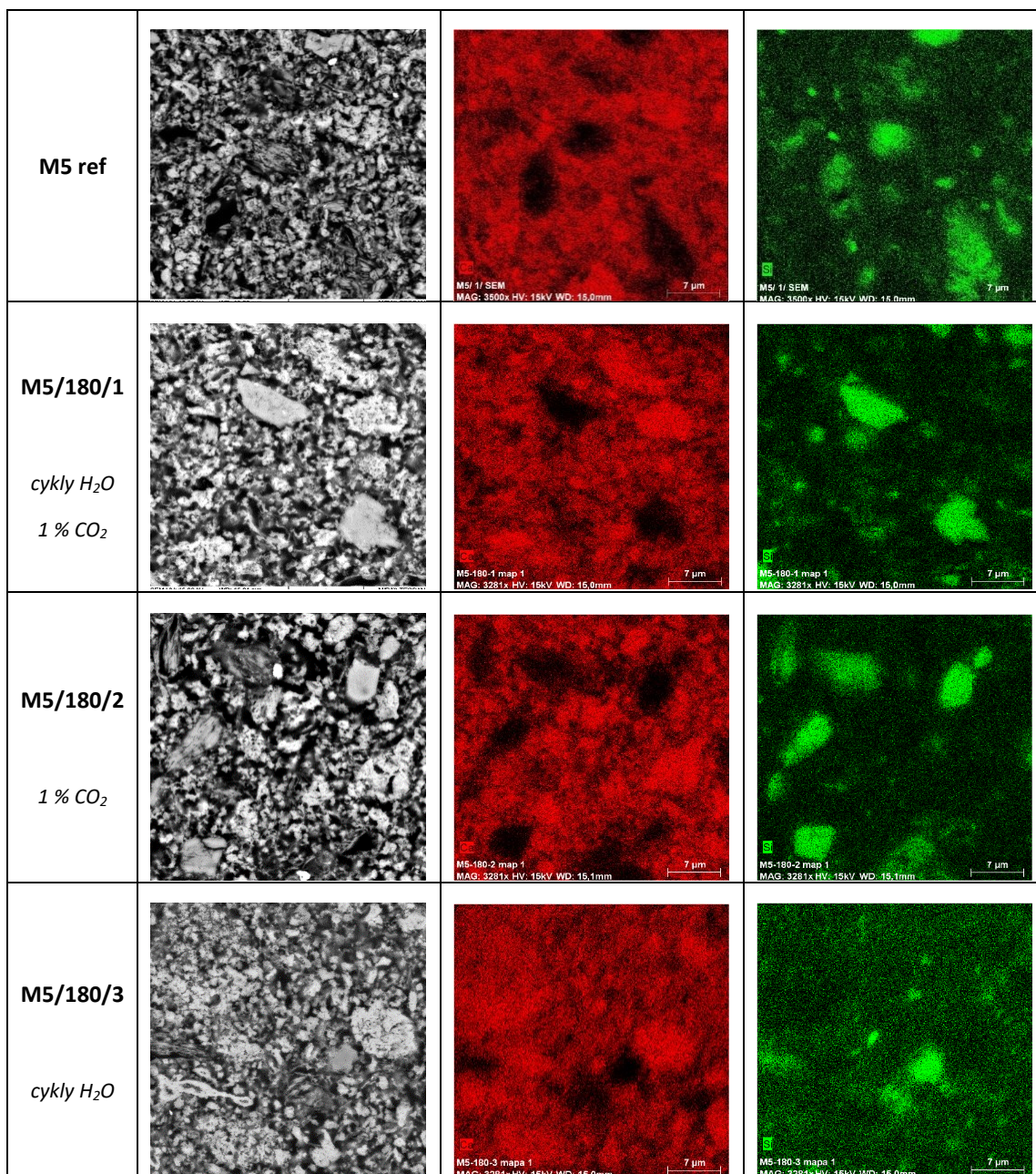
U vzorků malty M5 klesá u všech stárnutých vzorků CaO/SiO₂ v a současně se zvyšuje obsah Al₂O₃. To souvisí s obsahem metakaolinu v pojivu, a to jak zreagovaným do formy CSH a CAH gelu tak i nezreagovaným a rozptýleným v pojivu. Přítomností vody v porézním systému dochází k rozpouštění uhličitánu vápenatého a jeho vymývání z pojiva, čímž se zvyšuje podíl Si a Al. **U 1 a 3 ano, ale u 2?**

Prvkové mapy zobrazující rozložení atomů vápníku a křemíku v pojivu vzorků M1 na ploše přibližně 50x50 μm jsou uvedeny na Obr. XX.



Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M1 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

Zobrazené mapy distribuce atomů Ca (červeně) a Si (zeleně) v pojivu vzorků malty M1 ukazují na rovnoměrné rozložení jednotlivých prvků, mikrostruktura pojiv vystavených režimům zrychleného stárnutí se výrazněji neodlišuje od referenčního vzorku.



Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M5 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

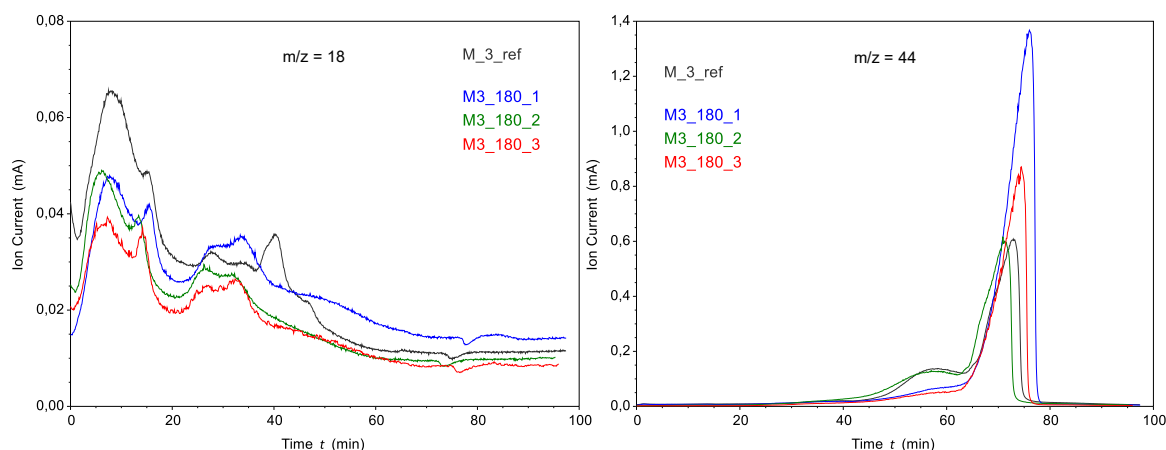
Podobně jako u vzorků malty M1, i mikrostruktura vzorků M5 se zdá být neovlivněna cyklickým působením vody a oxidu uhličitého. Větší zrna o velikosti asi 5 μm na mapě Si přísluší nezreagovaným zrnům metakaolinu.

6.2 MALTY S POJIVEM NA BÁZI PŘIROZENĚ HYDRAULICKÉHO VÁPNA M2 A M3

6.2.1 Chemicko-mineralogické vlastnosti

Data získaná z termické analýzy vzorků malt M2 a M3 ukazují, že ačkoliv jsou obě pojiva přirozeně hydraulická vápna srovnatelné kvality, vliv působení vody a oxidu uhličitého na mineralogické složení pojiva se významně liší.

Podobně jako u předchozí skupiny pojiv na bázi vzdušného vápna, i u obou NHL pojiv je na DTG křivce jediným výrazným dějem rozklad CaCO_3 s maximem při 750°C . Tvar pásu tohoto rozkladu je vzhledem k přítomnosti různých polymorfů CaCO_3 rozšířen (malta M2) nebo rozdělen na dva samostatné pásy (malta M3), jak bylo zmíněno v předešlé kapitole. Rozklad tak u hydraulických vápen nastává při teplotách o $100\text{--}150^\circ\text{C}$ nižších než u vzdušného vápna, tj. v oblasti teplot $450\text{--}500^\circ\text{C}$. V této oblasti však může docházet i k uvolňování vázané vody, a proto byla pro rozlišení obou dějů použita detekce uvolněných plynů hmotnostní spektrometrií. U analyzovaných vzorků bylo kromě vývinu oxidu uhličitého zaznamenáno i množství vody uvolněné během ohřevu vzorku (analýzy). Na Obr. XX je pro ilustraci znázorněn MS záznam pro $m/z=44$ (vývin CO_2) a $m/z=18$ (H_2O) vzorků malty M3, záznamy všech ostatních vzorků malt jsou uvedeny v příloze XX. Z těchto záznamů je patrné, že voda se uvolňuje od začátku analýzy při laboratorní teplotě až do $450\text{--}500^\circ\text{C}$, přičemž množství vody při 500°C je několikanásobně nižší než množství oxidu uhličitého, a proto byl při kvantifikaci hmotnostních úbytků zahrnut interval $450\text{--}500^\circ\text{C}$ do oblasti rozkladu CaCO_3 .



Obr. XX MS detekce uvolněné vody (vlevo, $m/z=18$) a CO_2 (vpravo, $m/z=44$) pro vzorky malty M3 před a po 180 dnech zrychleného stárnutí, osa x: čas (min), osa y: iontový proud (mA).

Hmotnostní úbytky v jednotlivých teplotních intervalech uvádí Tab. XX., kde jsou také uvedeny poměry $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, tj. celkového množství oxidu uhličitého ($450\text{--}850^\circ\text{C}$) k celkově uvolněnému množství vody

(50-450°C). Tento poměr je dle metodiky Moropoulou (lit) inverzním vyjádřením hydraulicity vápenného pojiva, tj. čím je poměr nižší, tím je pojivo více hydraulické. Pro interpretaci dat byl celkový úbytek spojený s rozkladem CaCO₃ rozdělen na dva dílčí úbytky 450-650°C (rozklad CaCO₃I) a 650-850°C (CaCO₃II).

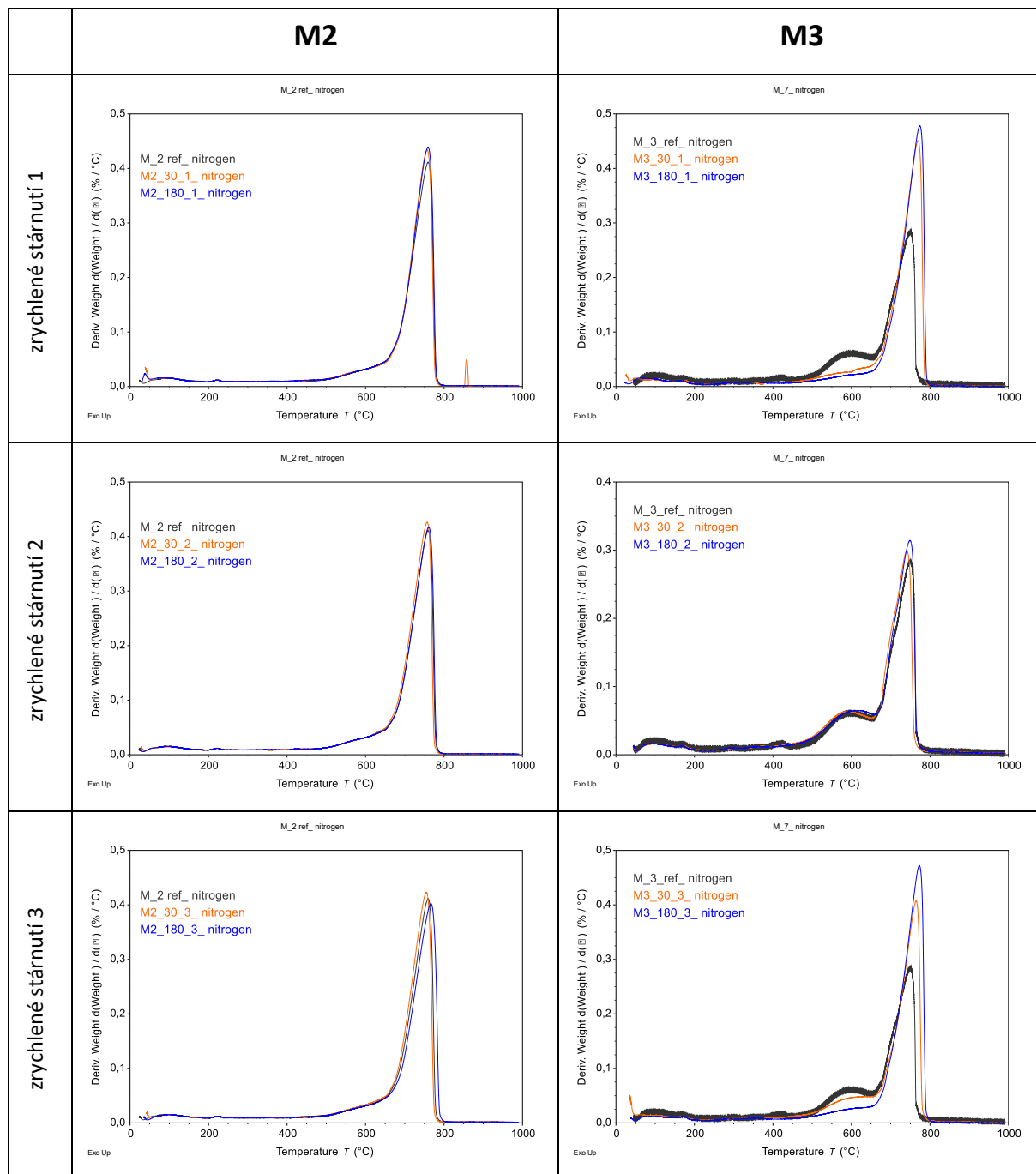
Tabulka XX. Termogravimetrická analýza vzorků malt M2 a M3 (označení vzorků – malta/stáří/režim zrychleného stárnutí).

vzorek	hmotnostní úbytek %			poměr CO ₂ /H ₂ O	CaCO ₃ celkem (hm. %)
	50-450°C	450-650°C	650-850°C		
M2 ref	4,17	4,65	26,84	7,6	71,57
M2/30/1	4,16	4,65	26,90	7,6	71,60
M2/180/1	4,38	4,7	28,46	7,6	75,36
M2/30/2	4,16	4,74	27,31	7,7	72,84
M2/180/2	4,2	4,68	27,7	7,7	73,59
M2/30/2	4,31	4,94	27,27	7,5	73,20
M2/180/3	4,29	4,67	28,09	7,6	74,45
M3 ref	5,09	7,99	19,55	5,4	62,59
M3/30/1	3,26	4,37	28,69	10,1	75,14
M3/180/1	3,25	3,21	30,23	10,3	76,00
M3/30/2	3,73	9,63	18,9	7,6	64,84
M3/180/2	4,35	8,71	20,9	6,8	67,30
M3/30/3	3,73	6,39	25,15	8,5	71,68
M3/180/3	3,2	3,79	29,77	10,5	76,27

Vypočtené hodnoty poměru CO₂/H₂O ukazují, že pro maltu M3 (silně hydraulické vápno, tradiční výpal) je tato hodnota před započítáním experimentu 5,4, což odpovídá již zmiňované klasifikaci dle Moropoulou (lit.). Po 180 dnech ošetřování vzorků došlo u vzorků cyklicky provlhčovaných vzorků (sada 1 a 3) k nárůstu na hodnotu vyšší než 10, což dle uvedené klasifikace přísluší oblasti nehydraulického (vzdušného) vápna. U vzorku vystaveného vyšší koncentraci CO₂ bez provlhčování došlo ke zvýšení na hodnotu jen přibližně 7. Dále z Tabulky XX vyplývá, že u vzorku M3/180/2 došlo k úbytku vázané vody oproti referenčnímu M3 ref, pravděpodobně v důsledku karbonatace CSH a CAH fází, což se se projevilo zvýšením obsahu CaCO₃I, zatímco CaCO₃II zůstal téměř ve stejném množství. Naproti tomu

vzorky, které prošly vlhčícími cykly, M3/180/1 a M3/180/3, vykazují nárůst CaCO_3II o přibližně 30 % a pokles CaCO_3I o více než polovinu ve srovnání s referenčním vzorkem M3/1.

Z porovnání údajů z Tab. XX a termogramů na Obr. XX vyplývá, že pojivo malta M2 je odolné vůči podmínkám zrychleného stárnutí, že ani po 180 dnech expozice nedochází k významnějším odklonům od referenčních hodnot. Patrný je ovšem mírný nárůst celkového obsahu CaCO_3 , a to o 3-4 % hm. v případě režimu 1 a 3, a o 2 % hm. u režimu 2 (bez cyklického provlhčování). Tento trend je zjevný i u vzorků M3, ale přírůstky CaCO_3 jsou podstatně vyšší – přibližně 14 % hm. u sad 1 a 3, 5 % hm. u sady 2.



Obr. XX DTG křivky vzorků malt M2 a M3 po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech (1,2,3); osa x: teplota (°C), osa y: derivace hmotnosti (%/°C).

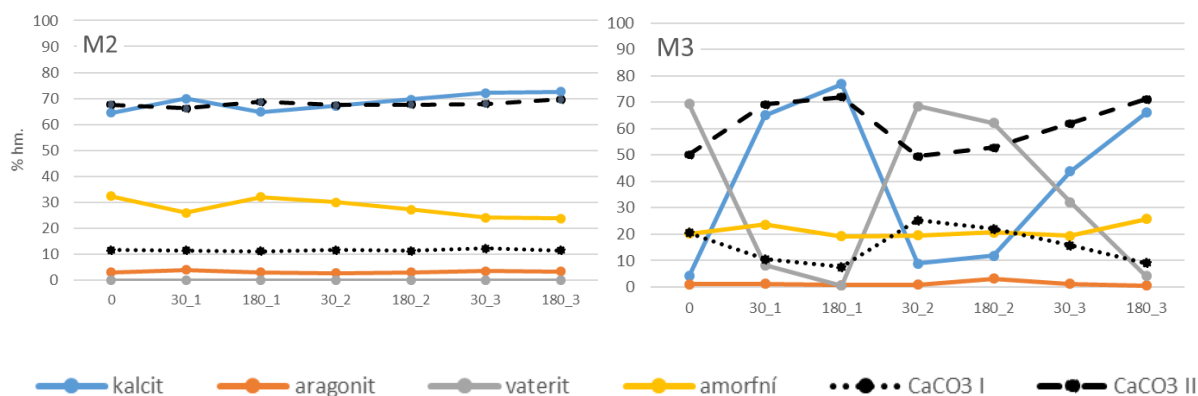
Zajímavé jsou výsledky XRD analýzy shrnuté v Tab. XX. I zde se projevilo u malty M3 odlišné chování vzorků podrobených různým režimům zrychleného stárnutí. U vzorku M3 ref před započítáním experimentu byl dominantním polymorfem CaCO₃ (obsah 62,1 % hm.) rentgenovou diffrakcí stanoven vaterit. Ovšem cyklickým provlhčováním (podmínky 1 a 3) došlo k jeho transformaci na kalcit, a to úplně po 180 dnech v případě prostředí zvýšeného obsahu CO₂ a v případě přirozeného obsahu ve vzduchu z 94 %. Z grafu malty M3 ref dále vyplývá, že vaterit se rozkládal jak v intervalu 450-650°C (CaCO₃I), tak i při teplotách 650-850°C (CaCO₃II), jinými slovy, že zastoupení krystalové modifikace určené XRD metodou není totožné s obsahem uhličitánů určených dle teploty rozkladu metodou TGA. Po 180-denním ošetřování vzorků sady 2 (bez vlhčících cyklů) nedošlo k žádné významné změně v zastoupení jednotlivých modifikací CaCO₃ ani amorfního podílu pojiva.

Tab. XX. XRD analýza vzorků malt M2 a M3 – mineralogické složení

M2	M2_ref	M2_30_1	M2_180_1	M2_30_2	M2_180_2	M2_30_3	M2_180_3
křemen	9,8	7,9	5,8	8,0	6,9	8,8	8,4
kalcit	58,2	64,5	61	61,7	64,9	65,8	66,6
aragonit	2,8	3,7	3	2,6	2,9	3,3	3,1
amorfní podíl	29,2	23,9	30,2	27,7	25,3	22,1	21,9
M3	M3_ref	M3_30_1	M3_180_1	M3_30_2	M3_180_2	M3_30_3	M3_180_3
křemen	10,7	5,7	4,5	12,6	9,7	7,6	4,8
kalcit	3,8	61,3	73,8	7,8	10,8	40,3	63
aragonit	0,9	1	0,7	0,8	2,8	1	0,6
vaterit	62,1	7,7	0,5	60,1	56,1	29,6	3,9
hydrotalcit		<0.5				<0.5	<0.5
hydrokalumit		2	2,6	1,8	2,1	2	2
portlandit	1,5						
amorfní podíl	18,1	22,3	18,4	17,1	18,6	19,4	25,8

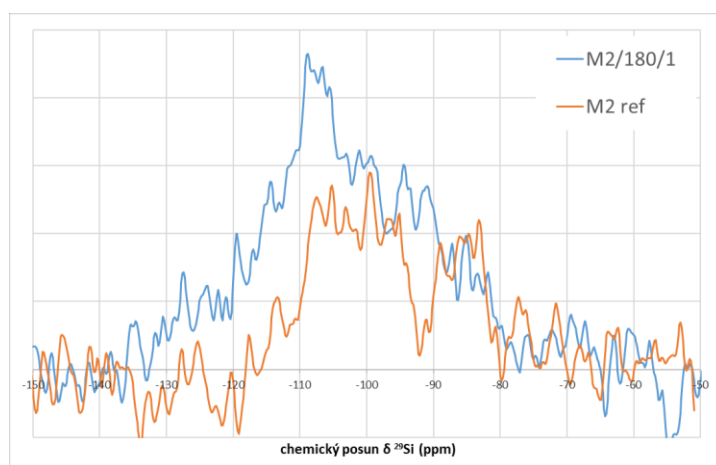
Celkový obsah složek kameniva stanovený XRD byl použit k upřesnění výsledků termogravimetrické analýzy - podíly uhličitánu vápenatého (CaCO₃)I a (CaCO₃)II byly přepočteny tak, že 100 % netvoří

navážka vzorku před analýzou, ale navážka snižená o obsah kameniva získaný z XRD. Obsah uhlíčitanů tedy mírně vzrostl. Korelace mezi výsledky XRD a TGA znázorňuje obr. XX.



Obr. XX. Obsah kalcitu, vateritu, aragonitu a amorfni fáze stanovený metodou XRD a obsah CaCO_3I a CaCO_3II stanovený metodou TGA v různém stáří ošetřovaných vzorků (30 a 180 dní).

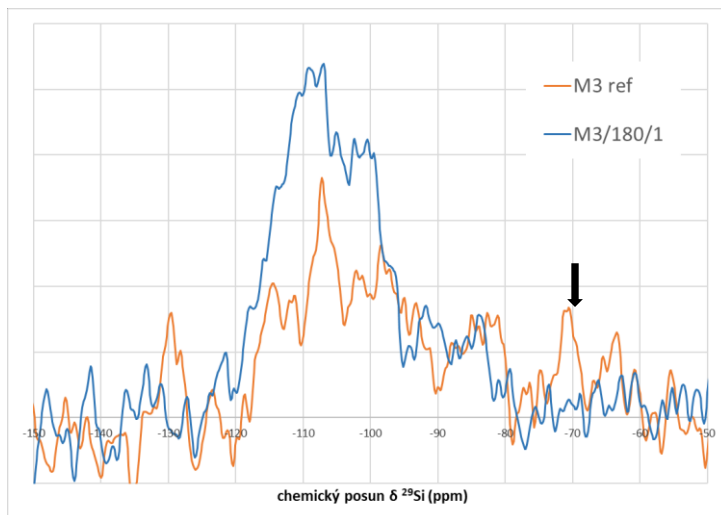
Referenční vzorky malt (M2 ref, M3 ref) a vzorky vystavené režimu 1 zrychleného stárnutí obou malt M2/180/1 a M3/180/1 byly analyzovány metodou nukleární magnetické rezonance.



Obr. XX. ^{29}Si MAS NMR spektrum vzorku M2 před začátkem experimentu a po 180 dnech působení 1 % CO_2 a cyklického provlhčování (režim 1)

Záznamy NMR spekter vzorků malty M2 na Obr. XX vykazují změny ve dvou oblastech chemického posunu. První oblast, v níž se projevují pásy strukturních jednotek Q^2 , leží při vrcholu -85 ppm a jsou charakteristické pro CSH gely. Ačkoli jsou obě spektra zatížena vyšším šumem, je možné vysledovat u M2/180/1 v této oblasti pokles intenzity signálu. Naopak v oblasti chemických posunů strukturních

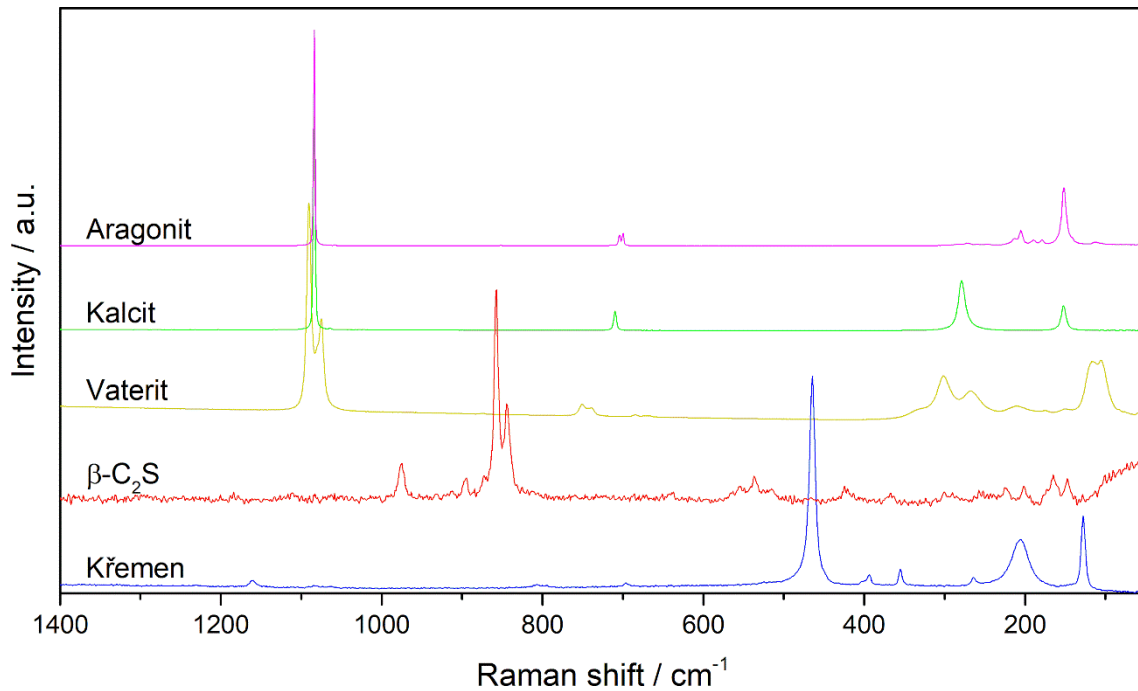
jednotek Q^3 ($-101 \text{ ppm} \leq \delta \leq -92 \text{ ppm}$) a Q^4 ($-103 \text{ ppm} \leq \delta \leq -120 \text{ ppm}$) došlo po expozici ke zvýšení intenzity signálu. Sledované změny v NMR spektru mohou souviset s karbonatací CSH a následnou polymerizací SiO_2 , která se projevuje nárůstem počtu strukturních jednotek Q^3 (skupiny s rozvětvením řezce) a Q^4 (trojrozměrná síť tetraedrů SiO_4).



Obr. XX. ^{29}Si MAS NMR spektrum vzorku M3 před začátkem experimentu a po 180 dnech působení 1 % CO_2 a cyklického provlhčování (režim 1)

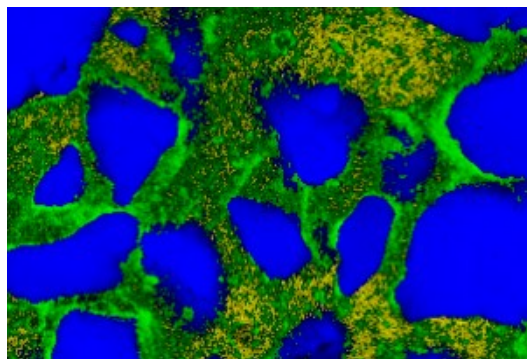
Záznamy NMR spekter vzorků pojiva malty M3 na Obr. XX jsou podobné spektrům pojiva malty M2, naznačující na přítomnost strukturních jednotek Q^2 ($-85,5 \text{ ppm}$), Q^3 (-95 ppm ; -100 ppm), Q^4 (-113 ppm) a křemene (-108 ppm). Hlavním rozdílem je detekce signálu -74 ppm u vzorku M3 ref (označený šipkou), který může souviset s přítomností jednotek Q^0 - nezreagovaných slídkových minerálů. Po 180 dnech expozice je patrná polymerace silikátových řetězců zejména zvýšením intenzity signálu při přibl. -100 ppm a -115 ppm , charakteristického pro strukturních jednotky Q^3 , resp. Q^4 , a pokles odpovídající strukturním jednotkám Q^2 (-84 ppm).

Analýza Ramanovou spektrometrií prokázala kontaminaci vzorků sady 1 a sady 3 (cyklicky provlhčované vzorky) malt M2 a M3 nespecifikovanými mikroorganismy produkující pigment na bázi karotenoidů, které má velmi intenzivní Ramanovo spektrum znázorněné v předchozí kapitole (Malty s pojivem na bázi vzdušného vápna). U vzorků malty M2 se jako převažující krystalická modifikace vyskytuje kalcit. V případě malty M3 byl CaCO_3 v referenčním vzorků převážně ve formě vateritu a jednotlivé režimy zrychleného stárnutí podstatně ovlivnily výslednou modifikaci CaCO_3 . na Obr. XX je znázorněno zastoupení mineralogických fází identifikovaných Ramanovou spektroskopii v pojivu vzorků M3 – kalcitu, vateritu, aragonitu, reliktních slídků a křemene jako kameniva. Spektra těchto minerálů jsou zobrazena na Obr. XX.



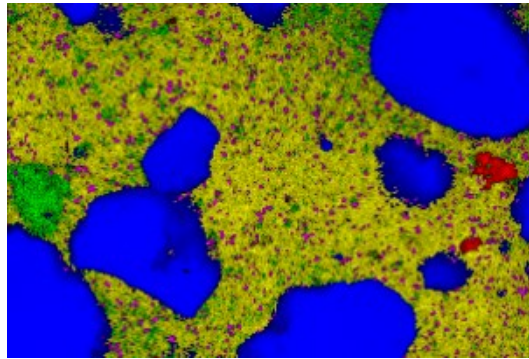
Obr. XX. Ramanova spektra jednotlivých mineralogických fází identifikovaných ve vzorcích malty M3.

Naměřené výsledky se velmi dobře shodují s výsledky rentgenové difrakce, potvrzují transformaci vateritu na kalcit ve vzorcích vystavených periodickému prosycování vodou (M3/180/1 a M3/180/3). Z map distribuce jednotlivých fází je patrné, že tato transformace proběhla v plném rozsahu u vzorku M3/180/1 umístěného ve zvýšené koncentraci CO_2 , zatímco u vzorku M3/180/3 uchovávaného v laboratorních podmínkách část CaCO_3 zůstává ve formě vateritu. U tohoto vzorku došlo ve větší míře k transformaci v místech styku pojiva se zrna kameniva (Obr. XX).



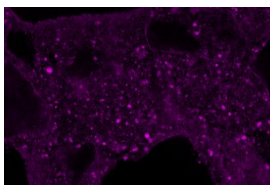
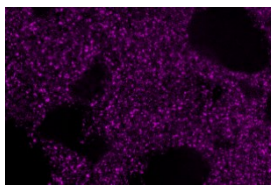
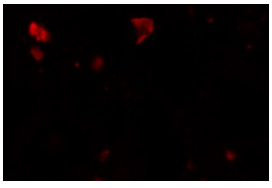
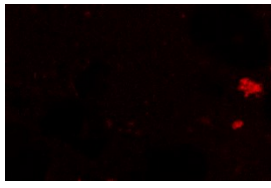
Obr. XX. Distribuce mineralogických fází ve vzorku M3/180/3 získaná Ramanovou spektrometrií (modrá – křemen, zelená – kalcit, žlutá – vaterit), velikost zobrazené plochy $400 \times 600 \mu\text{m}$.

Ve vzorcích umístěných v inkubátoru byl také detekován aragonit ve formě zrn větší velikosti než lze pozorovat i kalcitu a vateritu (Obr. XX).



Obr. XX. Distribuce mineralogických fází ve vzorku M3/180/2 získaná Ramanovou spektrometrií (modrá – křemen, zelená – kalcit, žlutá – vaterit, fialová - aragonit), velikost zobrazené plochy 400x600 μm .

	M3 ref	M3/180/1	M3/180/2	M3/180/3
optický snímek				
fáze všechny				
křemen				
kalcit				
vaterit		n.d.		

aragonit	n.d.			n.d.
slínek		n.d.		n.d.

6.2.2 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

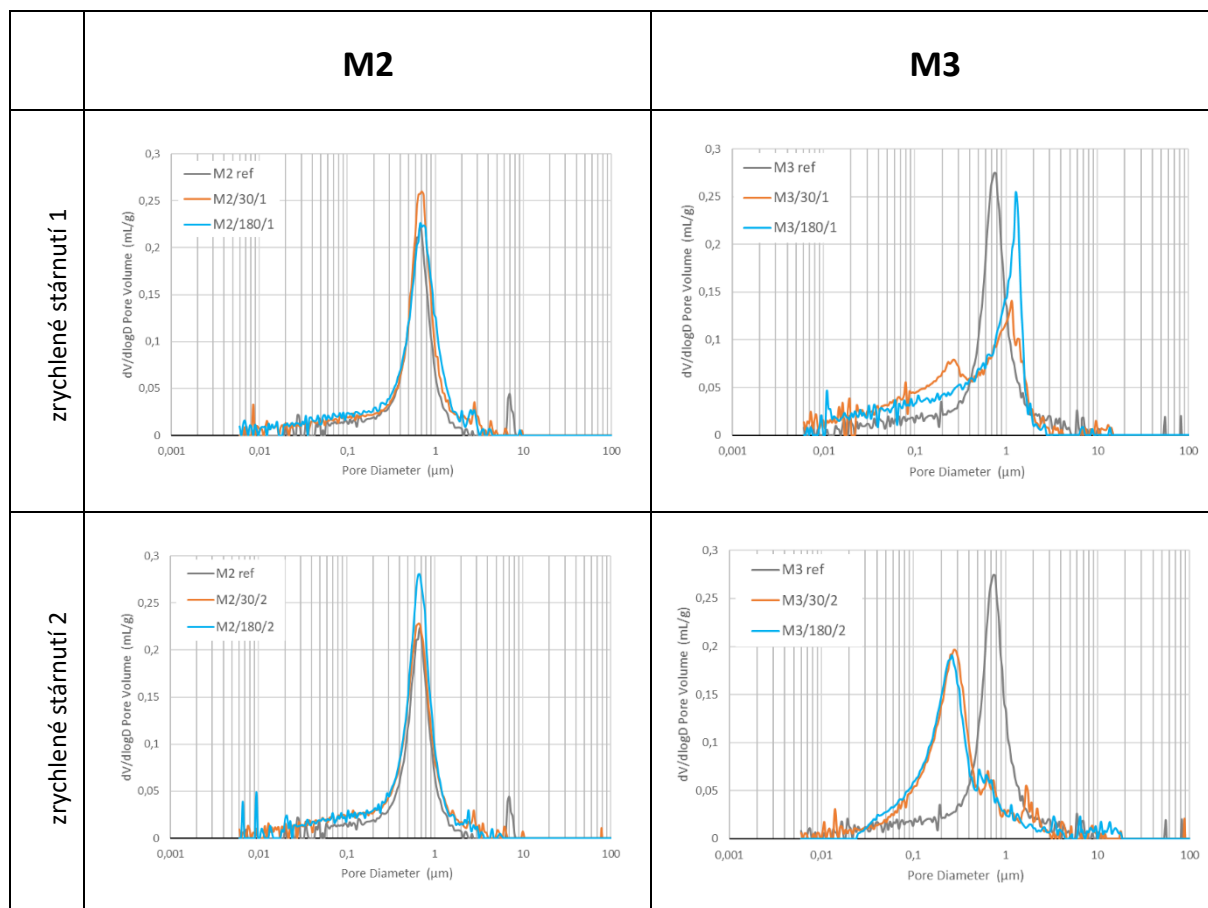
Základní fyzikální charakteristikou anorganických stavebních materiálů je hodnota celkové porozity a rozložení velikostí pórů. Pro sledování změn ve vývoji porézního systému působením různých režimů zrychleného stárnutí byly v rámci této práce využity metody rtuťové porozimetrie a dusíkové fyzisorpce.

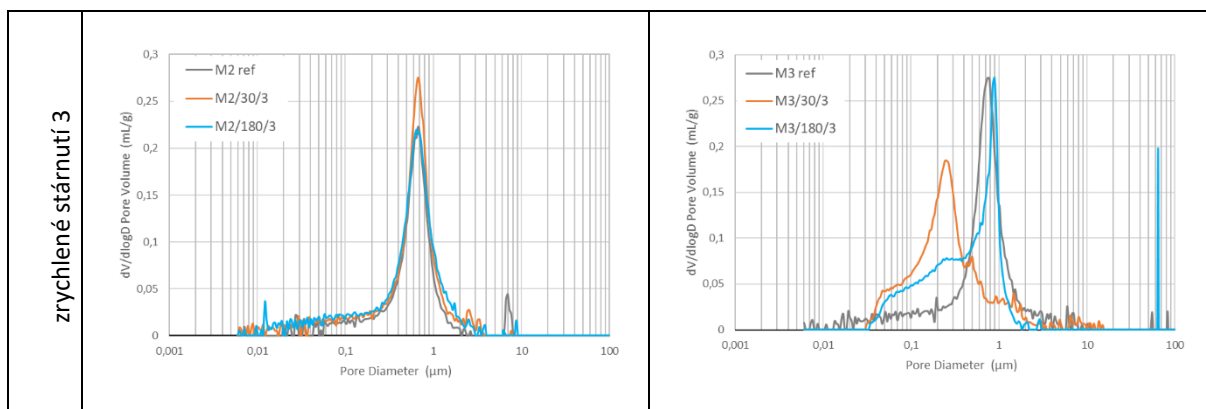
Tabulka **XX** udává hodnoty celkové porozity získané rtuťovou porozimetrií pro malty M2 a M3 po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí. Tato dvojice malt s pojivem na bázi přirozeně hydraulického vápna má porozitu 23 – 26 %, tedy nižší než testované malty s pojivem na bázi vzdušného vápna a vyšší než malty s cementovým pojivem. Hodnoty naměřených porozit pro stárnuté vzorky malty M3 se odchyľují od referenční hodnoty M3 ref nejvýše o 1,1 %, což je možné považovat za odchylku v rámci chyby měření. U vzorků malty M2 je patrné mírné snížení celkové porozity u všech vzorků podrobených zrychlenému stárnutí, přičemž vždy je toto snížení vyšší u vzorků ve stáří 30 dní (přibližně 2 %) a dalším stárnutím se porozita přibližuje k původní hodnotě.

Tabulka **XX**: Hodnoty porozity malt M2 a M3 získané rtuťovou porozimetrií v % po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí.

vzorek	ref	30_1	180_1	30_2	180_2	30_3	180_3
M2	25,3	23,6	24,2	23,6	25,0	23,1	23,7
M3	25,2	25,9	26,0	26,3	25,5	25,7	24,7

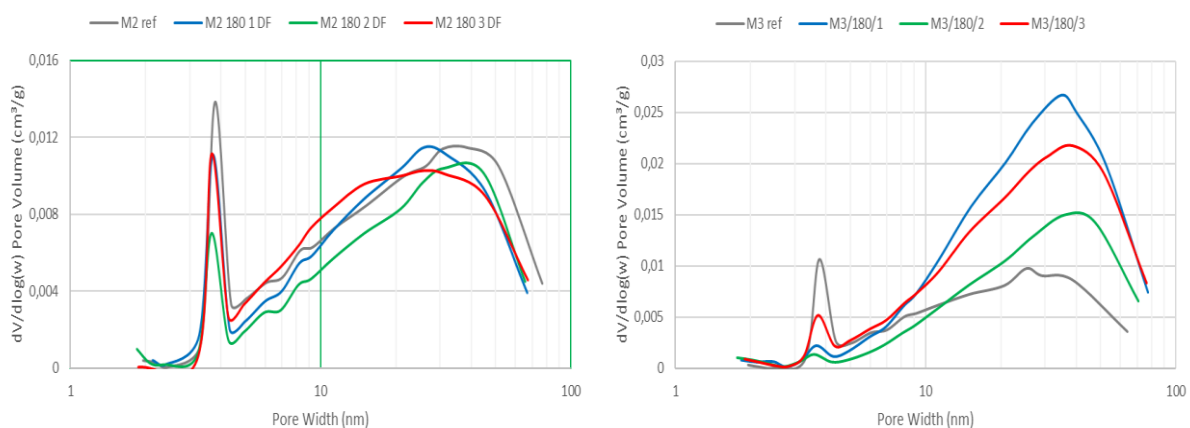
Přestože obě malty s pojivem NHL měly velmi podobné vstupní charakteristiky pórovitosti – celkový objem pórů i distribuci jejich velikostí, distribuční křivky velikostí pórů vzorků malt M2 a M3 po vystavení vzorků zrychlenému stárnutí se výrazně liší. Distribuční křivka referenčních vzorků obou malt v oblasti velikostí pórů 0,01 – 100 μm se vyznačuje jedním symetrickým pásem v rozmezí velikostí 0,2 μm až 2 μm s maximem při 700 nm. Zatímco v porézním systému malty M2 nebyla působením různých režimů zrychleného stárnutí zaznamenána výraznější změna v rozložení velikostí pórů, u vzorků M3 se distribuční křivka liší v závislosti na podmínkách stárnutí. Křivky získané po 30 denní expozici ve všech režimech ukazují vznik pásu s maximem při 0,2-0,3 μm související se zjemnění pórů v pojivu, pravděpodobně v důsledku rekrystalizace CaCO_3 ve formě jemnějších krystalů převážně ve formě vateritu (viz Tab. XX. XRD analýza). U režimu 2, bez prosycování vzorků umístěných v atmosféře 1 % CO_2 vodou, tento stav zůstává nezměněn i po 180 dnech expozice. Naopak u režimů 1 a 3 díky přítomnosti kapalně vody v porézním systému došlo k transformaci modifikace na kalcit, což se na distribučních křivkách projevilo přesunem hlavního pásu k větším velikostem pórů (asi 1 μm). Tato transformace proběhla u vzorků sady 3 v menším rozsahu než u vzorků sady 1, což dokládají i výsledky TGA a XRD analýz.





Obr. XX: Distribuční křivky malt M2 a M3 v oblasti velikostí pórů 0,01 – 100 μm měřené rtuťovou porozimetrií ve stářích 30 a 180 dní v různých režimech zrychleného stárnutí, osa x: průměr póru (μm), osa y: derivace objemu pórů (mL/g).

V oblasti nanopórů byly vzorky malt analyzovány metodou N_2 fyzisorpce před a po 180 denním vystavení režimům zrychleného stárnutí. Na obr. XX jsou znázorněno zastoupení velikostí pórů v rozmezí 2-100 nm získané metodou N_2 fyzisorpce.



Obr. XX: Distribuční křivky velikostí pórů o velikosti 2 – 100 nm měřené N_2 fyzisorpcí, porovnání stavu před a po 180 dnech zrychleného stárnutí, osa x: šířka póru (nm), osa y: derivace objemu pórů (cm^3/g).

U obou malt, jejichž pojivem je přirozeně hydraulické vápno, je zaznamenáno nejvíce pórů souvisejících s přítomností CSH gelu u referenčního vzorku (šedá barva). Působením CO_2 došlo ke snížení obsahu těchto pórů (snížení intenzity pásu 3-5 nm – červená křivka). Vzorky, které byly cyklicky provlhčovány, mají úbytek gelových pórů ještě výraznější, u M3 došlo téměř k jejich zániku. Výrazně se ovšem liší obsah kapilárních pórů v oblasti 5 – 100 nm. Zatímco u M2 (komerčního NHL) se vliv vody a oxidu

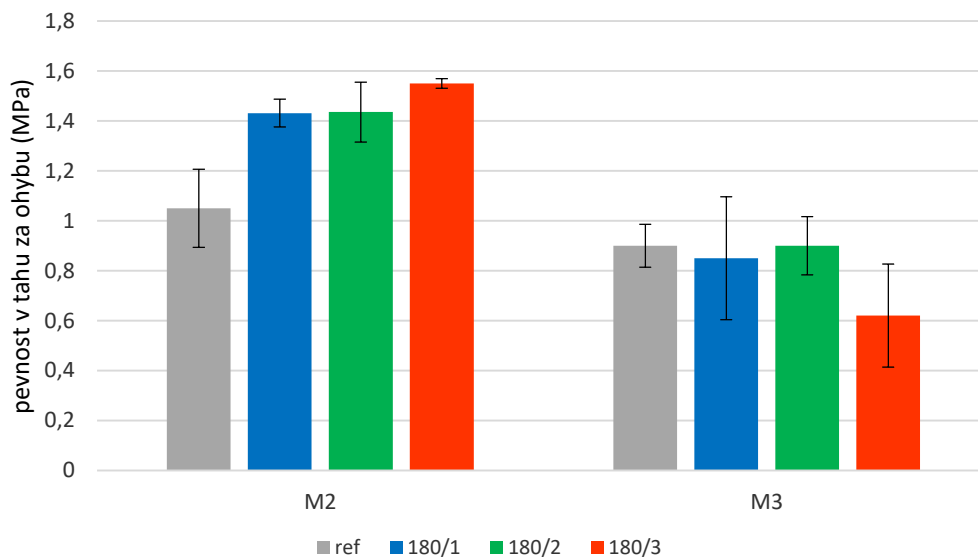
uhličitého zde výrazněji neprojevil, u M3 (tradičně vypálené NHL) došlo v tomto intervalu k podstatnému nárůstu objemu pórů. Sledované změny naznačují, že vlivem působení vody a oxidu uhličitého došlo k destrukci hydratovaných křemičitanů (příp. i hlinitanů) vápenatých, uvolnění vápenatých iontů z jejich struktury a následné vysrážení ve formě CaCO₃.

Tabulka XX: Průměrná velikost pórů a měrný povrch malt M2 a M3 stanovený metodami MIP a N₂ fyzisorpce po 180 dnech umělého stárnutí.

malta	vzorek	prům.velikost pórů (nm)		měrný povrch BET (m ² /g)
		N ₂ fyzisorpce	MIP	
M2	M2 ref	17,02	144	4,3
	M2/180/1	17,28	146,4	4,3
	M2/180/2	18,54	168,4	3,4
	M2/180/3	18,50	162,3	3,8
M3	M3 ref	17,12	208,6	3,7
	M3/180/1	22,88	112,5	4,9
	M3/180/2	23,48	187,6	3,1
	M3/180/3	21,18	258,6	5,2

Dle údajů v Tab. XX se pojivo malty M2 – komerční přirozeně hydraulické vápno – zdá být z hlediska změn ve velikosti pórů odolnější vůči karbonataci než pojivo malty M3, tvořené tradičně vypáleným přirozeně hydraulickým vápnem. U vzorků M2/180/2 a M2/180/3 došlo k mírnému rozšíření pórů v celém rozsahu měřených velikostí a k redukci objemu gelové porozity o třetinu, parametry vzorku M2/180/1 zůstaly prakticky nezměněny. U M3 je patrné rozšíření gelových a malých kapilárních pórů a u vzorků uložených ve vyšší koncentraci CO₂ také zmenšení průměru větších kapilárních pórů měřených MIP.

Všechny vzorky malty M2 po 180 dnech zrychleného stárnutí vykázaly významné zvýšení pevnosti v tahu za ohybu, nejvíce vzorek M2/180/3, a to o 47 % oproti referenčnímu M2 ref. Z hodnot chybových úseček na grafu na Obr. XX. je zřejmé, že hodnoty získané pro maltu M2 jsou spolehlivější než hodnoty pevností pro vzorky malty M3. Důvodem je zřejmě větší nehomogenita pojiva M3 jako důsledek experimentálního výpalu dvorecko-prokopského vápence.

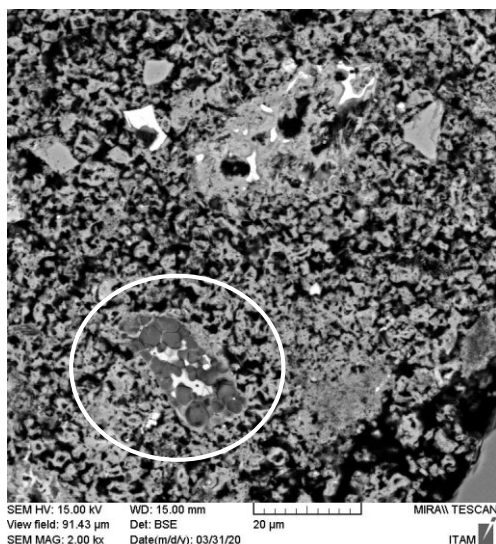


Obr. XX: Pevnost v tahu za ohybu vzorků malt M2 a M3 před a po 180 dnech zrychleného stárnutí.

6.2.3 Charakterizace mikrostruktury

Skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzním mikroanalyzátozem (SEM/EDS) maltových vzorků poskytla informace o tvaru, velikosti a chemickém složení jednotlivých zrn tohoto kompozitního materiálu. Právě pozorování změn v mikrostruktuře historických vápenných malt bylo podnětem k tématu předložené práce. Zásadním jevem charakterizující hydraulické vápno vystavené dlouhodobě cyklům provlhčení/vysušení je postupné rozložení fází *CSH*, což má za následek vytvoření oblastí s různým chemickým složením, které lze rozlišit v SEM na základě rozdílu intenzity signálu analyzované detektorem zpětně rozptýlených elektronů (BSE). Světlejší oblasti na snímcích SEM představují fáze bohaté na vápník, zatímco tmavší oblasti představují dekalciifikované fáze, které jsou ochuzeny o Ca (weber, frankeová influence).

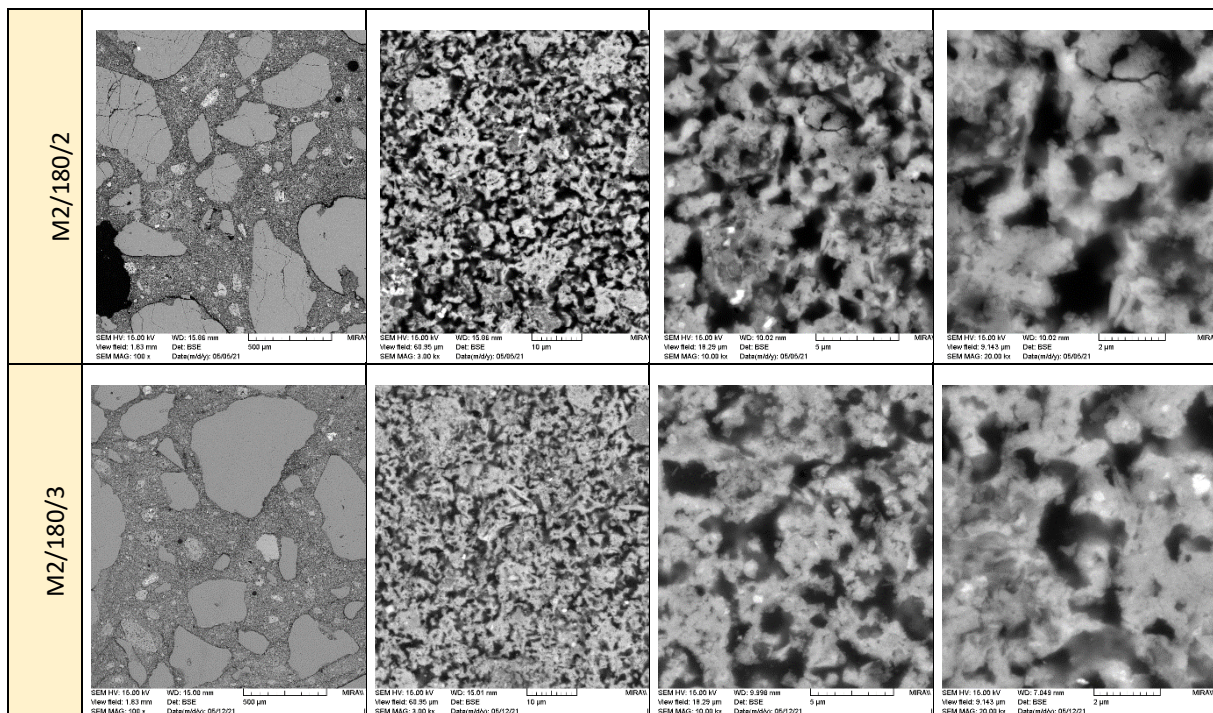
Podobně jako ostatní analýzy, i SEM/EDS analýza ukázala velmi rozdílné chování pojiv malt M2 a M3 v důsledku vystavení režimům zrychleného stárnutí. Pojivo vzorků malty M2 se v souladu s přechodími výsledky jeví jako stabilní, nepodléhající výrazným změnám ve tvaru a velikosti částic. Obr. XX ukazuje, že pojivo vzorků M2 je homogenní s ojediněle se vyskytujícími relikty slínkových minerálů (Obr. XX). Krystaly CaCO_3 mají velikost méně než jeden mikrometr a jsou neurčitého tvaru.



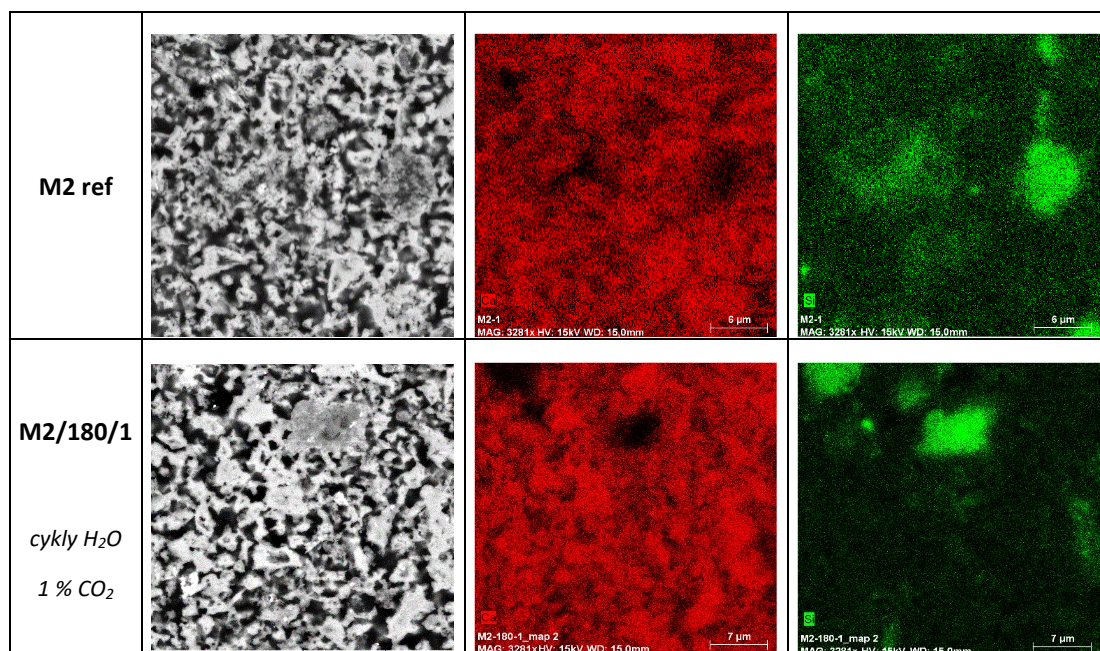
Obr. XX. Detail částice slítkového minerálu v pojivu vzorku M2 ref, zvětšeno 2 000x.

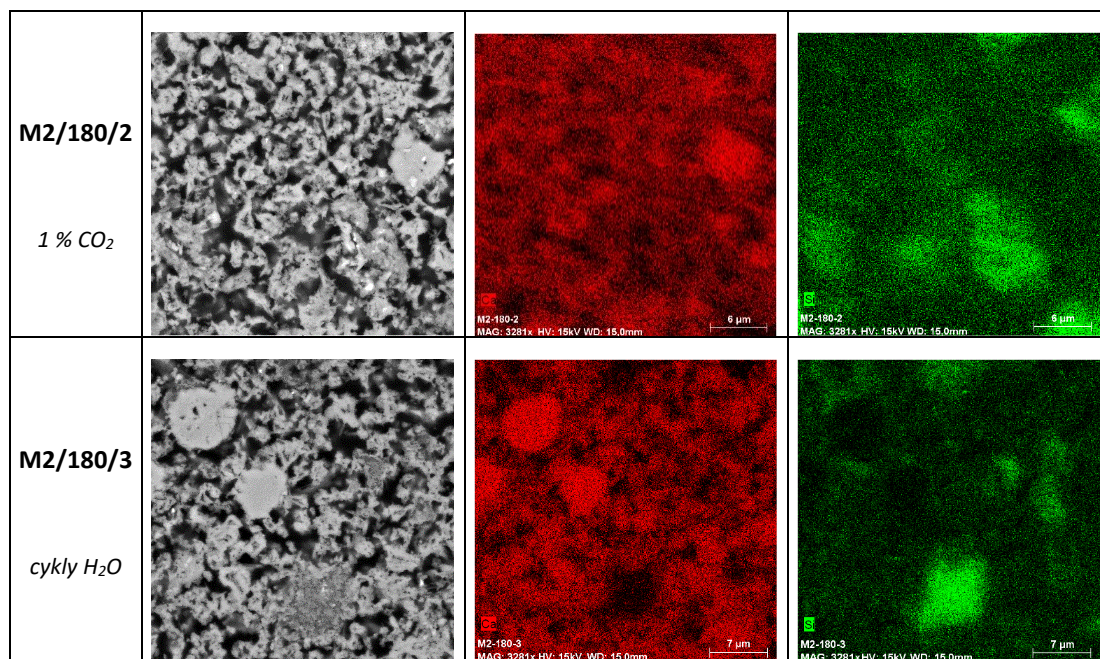
Prvkové mapy vzorků M2 po 180 dnech vystavení zrychlenému stárnutí jsou znázorněny na Obr. XX. Rozložení atomu Ca (červeně) a Si (zeleně) v pojivu se podstatně nemění vlivem působení vody a oxidu uhličitého na vzorky malty. Větší zrna o velikosti asi 10 µm na mapě Ca přísluší úločkům zdrojového vápence, v případě Si mapy se jedná o dekalifikované zbytky slínek.

Malta M2	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M2 ref				
M2/180/1				



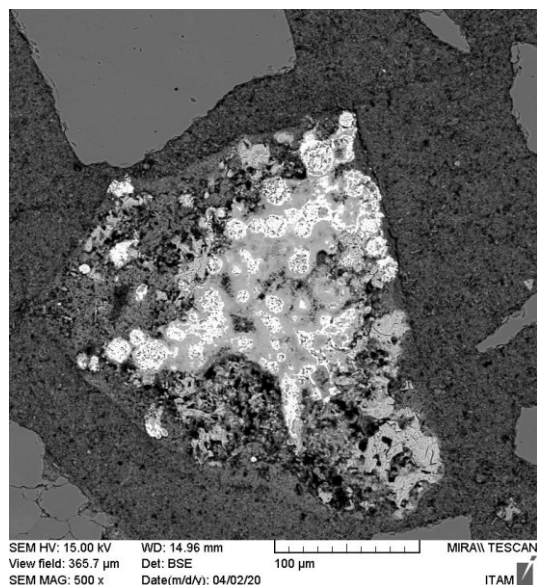
Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M2 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšeních 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.





Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M2 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

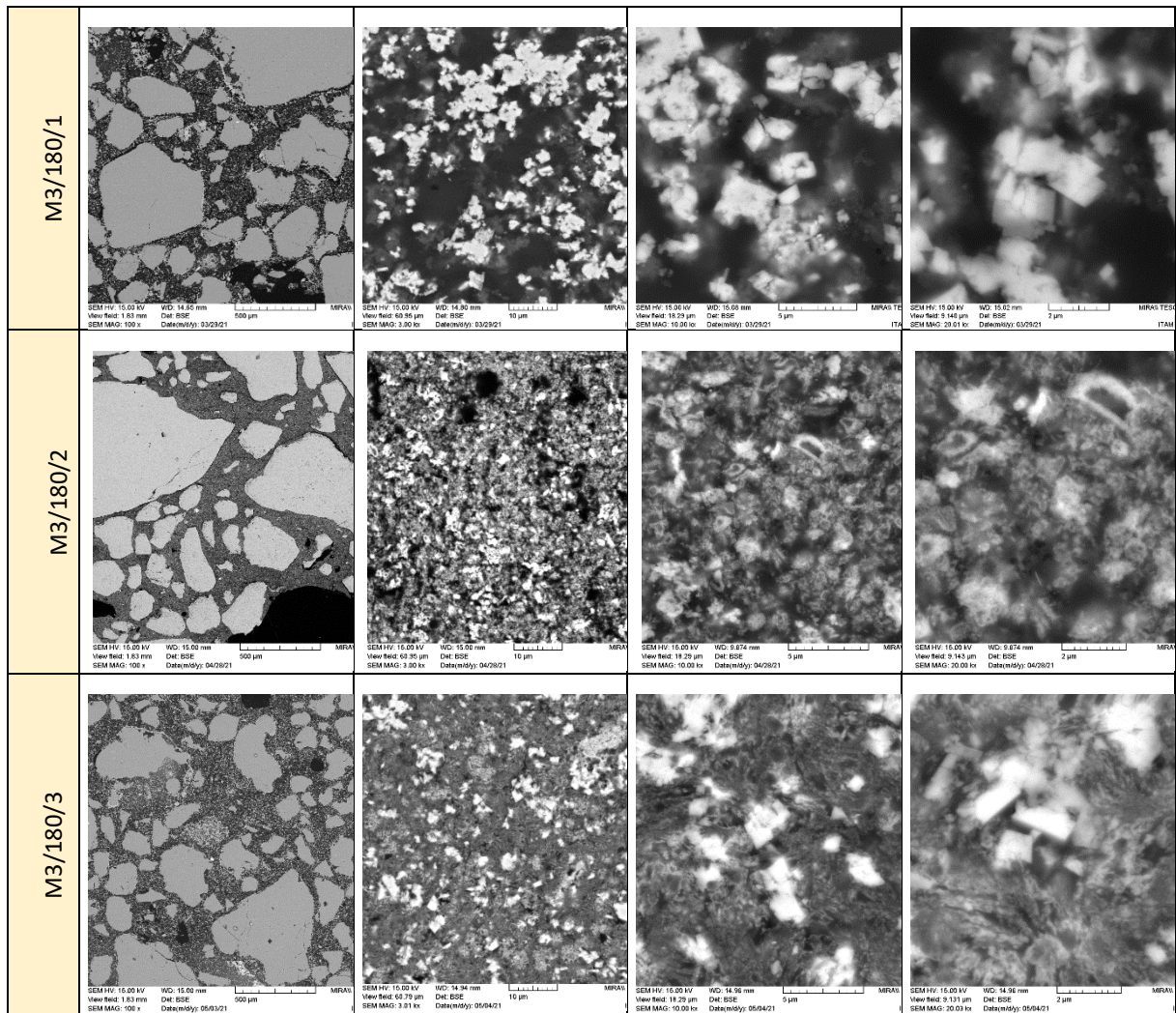
Vývoj mikrostruktury pojiva malty M3 s tradičně vypáleným přirozeně hydraulickým vápnem je zobrazen na Obr. XX. Snímky při všech zvětšeních ukazují významné změny v chemickém složení i ve velikosti částic pojiva. Před začátkem experimentu, bylo pojivo M3 ref velmi jemnozrné, velikost jednotlivých částic se pohybovala v řádu desítek až stovek nanometrů, takže nebylo možné určit jejich tvar. Místy se vyskytují zbytky slínek a ojediněle i částice nedokonale vypáleného zdrojového dvorecko-prokopského vápence (Obr. XX). Tyto dosahují velikosti stovek mikrometrů.



Obr. XX. Detail částice nedokonale vypáleného vápence v pojivu vzorku M3 ref, zvětšeno 500x.

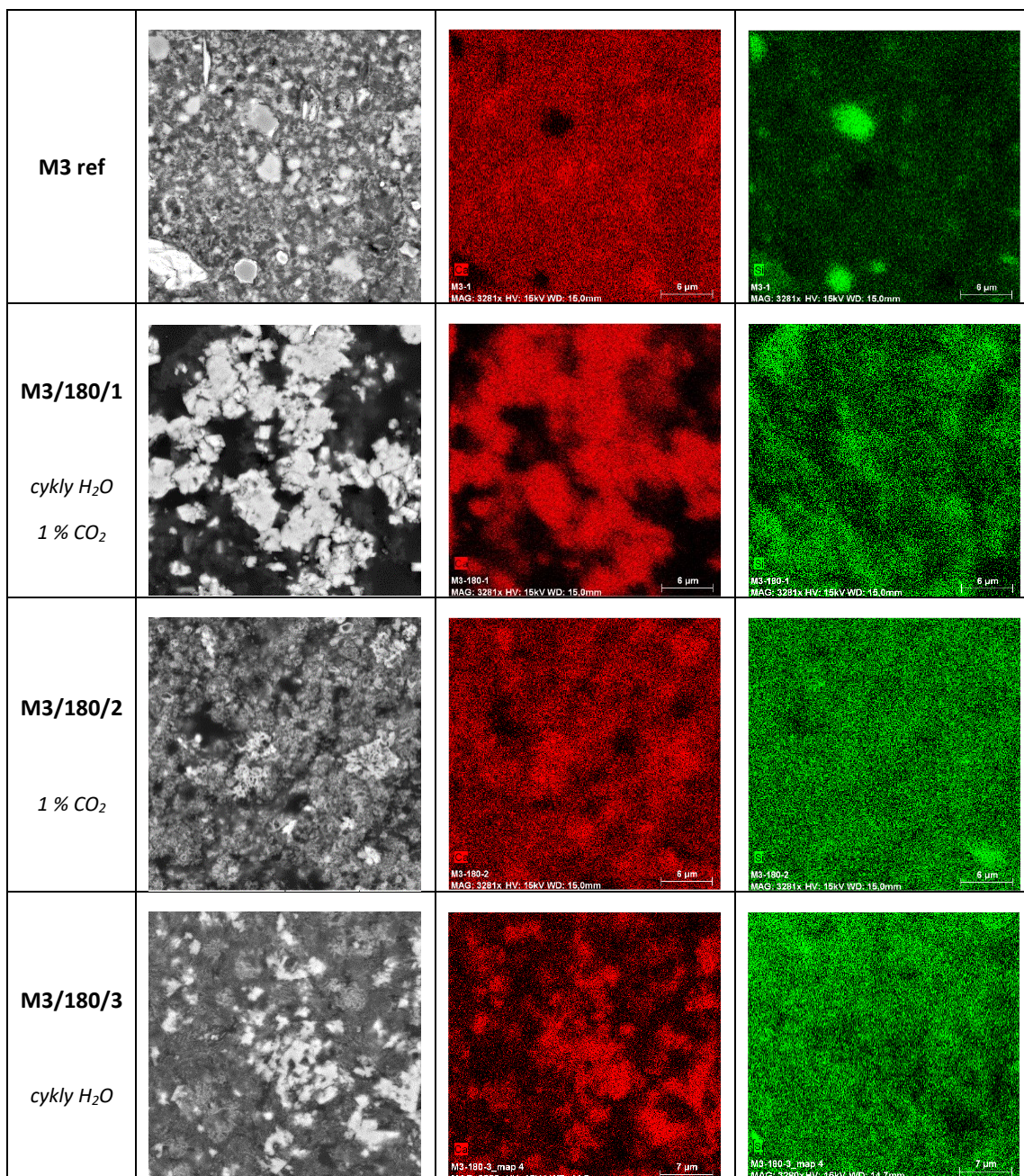
Vlivem cyklického provlhčování (vzorek M3/180/3) dochází k vymývání vápenatých iontů z homogenního pojiva a reakcí s CO_2 rozpuštěném v pórovém roztoku k vysrážení krystalů CaCO_3 . Dle tvaru krystalů se jedná o kalcit krystalizující v klencové soustavě, velikost krystalů se nejčastěji pohybuje mezi 1 a 2 μm . Ovšem část krystalů přísluší aragonitové modifikaci, jak prokázala Ramanova spektroskopie. Obrázku je dále patrné, že kombinací cyklického prosakování vodou a zvýšené koncentrace oxidu uhličitého na 1 % (vzorek M3/180/1) je proces dekalifikace ještě intenzivnější. Naopak samotné působení atmosféry 1 % CO_2 není tak destruktivní, i když je i zde určitý podíl CaCO_3 ve formě krystalů menší velikosti.

Malta M3	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M3 ref				



Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M3 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšeních 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.

Prvkové mapy vzorků M3 po 180 dnech vystavení zrychlenému stárnutí jsou znázorněny na Obr. XX. Rozložení atomu Ca (červeně) a Si (zeleně) v pojivu se výrazně mění vlivem působení vody a oxidu uhličitého na vzorky malty. Z prvkových map je patrné rozdělování pojiva na dvě fáze - jednou jsou vzniklé krystaly kalcitu a druhá je tvořena dekalifikovanou síťovitou maticí bohatou na SiO_2 .



Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M3 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

Chemické složení pojiva malt M2 a M3 stanovené pomocí EDS analyzátoru bylo sledováno za účelem sledování změny v zastoupení jednotlivých prvků v pojivu vlivem působení vody a oxidu uhličitého. Jedná se především o poměr vápníku a křemíku. V Tab. XX jsou uvedena složení referenčních vzorků

před zahájením zrychleného stárnutí a po 180 dnech vystavení vlivu vody a CO₂. Uvedená hodnota je průměrem z 5 až 6 plošných analýz o rozměru 60x60 μm.

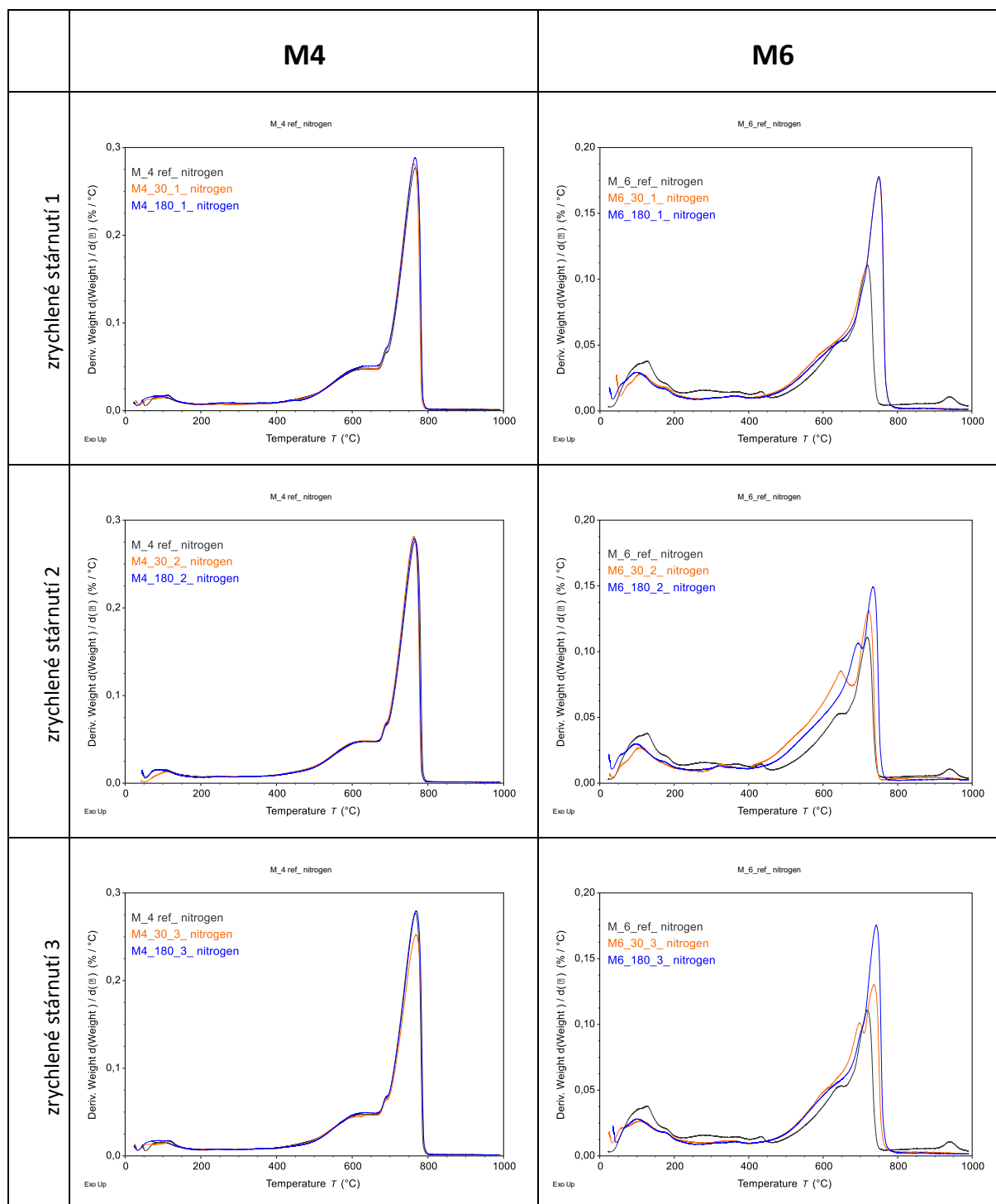
M2	M2 ref	stdv	M2/180/1	stdv	M2/180/2	stdv	M2/180/3	stdv
CaO	83,68	1,8	78,93	1,7	82,09	1,5	81,24	2,2
SiO₂	8,59	0,8	11,70	1,3	9,39	1,2	10,12	1,4
Al₂O₃	2,92	0,4	3,35	0,2	3,57	0,3	3,00	0,2
MgO	1,27	0,1	2,19	0,2	1,41	0,1	1,94	0,5
Na₂O	0,09	0,0	0,08	0,0	0,11	0,0	0,30	0,0
K₂O	2,36	1,5	0,95	0,3	0,52	0,2	0,98	0,2
SO₃	0,42	0,1	0,70	0,1	0,57	0,2	0,61	0,1
Cl	0,14	0,0	0,95	0,3	1,18	0,1	1,24	0,1
FeO	0,59	0,4	1,19	0,3	1,19	0,2	0,93	0,1
Ca/Si	13,1		9,0		11,7		10,8	
CaO/SiO₂	9,7		6,7		8,7		8,0	
M3	M3 ref	stdv	M3/180/1	stdv	M3/180/2	stdv	M3/180/3	stdv
CaO	79,1	1,4	78,2	0,9	81,0	2,3	75,4	1,4
SiO₂	15,2	1,0	17,1	0,7	13,7	1,0	19,0	1,1
Al₂O₃	2,1	0,3	1,8	0,2	1,9	0,3	2,3	0,4
MgO	1,4	0,3	1,6	0,1	1,4	0,2	1,9	0,3
Na₂O	0,1	0,1			0,2	0,0		
K₂O	0,8	1,3	0,3	0,1	0,5	0,1		
SO₃	0,3	0,2	0,9	0,1	0,6	0,2	0,7	0,2
Cl	0,2	0,0	0,4	0,1	0,4	0,1	0,5	0,2
FeO	0,9	0,7			2,0	0,0		
Ca/Si	7,0		6,1		7,9		5,3	
CaO/SiO₂	5,2		4,6		5,9		4,0	

U vzorků obou malty byl zaznamenán pokles CaO/SiO₂ u všech stárnutých vzorků v režimech s cyklickým sycením vodou (sady 1 a 3), nejvíce u M2/180/1. Vzorky sady 2 mají nejmenší odchylky od referenčních hodnot CaO/SiO₂ pohybující se v rámci chyby měření.

6.3 MALTY S POJIVEM NA BÁZI CEMENTŮ M4 A M6

6.3.1 Chemicko-mineralogické vlastnosti

Termická analýza vzorků malt (pojivové frakce - velikost zrna pod 0,063 mm) byla provedena před zahájením procesu zrychleného stárnutí a během experimentu ve stáří 30 a 180 dní.



Obr. XX DTG křivky vzorků malt M4 a M6 po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech (1,2,3); osa x: teplota (°C), osa y: derivace hmotnosti (%/°C).

DTG křivky malt M4 a M6 zobrazené na Obr. XX se vyznačují podobně jako předchozí vzorky malt jedním dominantním dějem – rozkladem uhličitanu vápenatého (maximum přibližně 750°C). Oproti předchozím méně hydraulickým vzorkům je u pojiv na bázi cementů výraznější rozšíření tohoto pásu k nižším teplotám v důsledku přítomnosti jiných modifikací CaCO₃ než je kalcit (LIT). Pásky menší intenzity v oblasti 50 až 400 °C souvisí s dehydratací CSH a CAH fází. Z obrázku je patrné, podobně jako u skupiny NHL vápen, že komerční vyrobený portlandský cement (M4) se z mineralogického hlediska v porovnání s experimentálně vypáleným románským cementem (M6) jeví jako odolný vůči působení vody a oxidu uhličitého.

Tabulka XX uvádí hmotnostní přírůstky způsobené dehydratací hydratovaných fází (50-450°C), rozkladem CaCO₃ I (450-650°C) a rozkladem CaCO₃ II. Z těchto hodnot byl vypočten poměr CO₂/H₂O a celkový obsah CaCO₃.

Tabulka XX. Termogravimetrická analýza vzorků malt M4 a M6 (označení vzorků – malta/stáří/režim zrychleného stárnutí).

vzorek	hmotnostní úbytek %			poměr CO ₂ /H ₂ O	CaCO ₃ celkem (hm. %)
	50-450°C	450-650°C	650-850°C		
M4 ref	3,75	6,29	18,81	6,7	57,05
M4/30/1	3,78	6,41	18,8	6,7	57,30
M4/180/1	4,16	6,38	19,54	6,2	58,91
M4/30/2	3,42	6,44	18,61	7,3	56,93
M4/180/2	3,62	6,29	18,48	6,8	56,30
M4/30/3	3,76	6,18	17,88	6,4	54,68
M4/180/3	4	6,25	19,35	6,4	58,18
M6 ref	7,62	5,28	8,14	1,8	30,50
M6/30/1	5,69	6,43	12,85	3,4	43,82
M6/180/1	5,8	6,04	12,43	3,2	41,98
M6/30/2	5,78	9,24	9,31	3,2	42,16
M6/180/2	6,16	7,52	11,39	3,1	42,98
M6/30/3	5,89	6,63	10,5	2,9	38,93
M6/180/3	5,71	6,37	11,94	3,2	41,61

Vliv působení vody a CO₂ se projevil minimálními odchylkami sledovaných hodnot od hodnot referenčního vzorku M4 ref. U sad 1 a 3 se lehce zvýšil obsah vázané vody i uhličitanu vápenatého CaCO₃ II.

U vzorků malty M6 s pojivem románským cementem došlo po 180 dnech ošetřování u cyklicky provlhčovaných vzorků (sada 1 a 3) k výraznému nárůstu hodnoty poměru CO₂/H₂O z 1,8 na hodnotu 3,2, **signalizující snížení hydraulicity pojiva**. Podobného zvýšení dosáhl i vzorek sady 2, který nebyl provlhčován. Současně byl u tohoto vzorku zaznamenán nárůst CaCO₃I. Naopak zvýšený obsah CaCO₃II je u všech tří podmínek ošetření srovnatelný (o 3-4 % hm.)

Vzorky, u kterých byla provedena termická analýza, byly také podrobeny rentgenové difrakci. Výsledky uvedené v Tabulce XX dokazují znečištění analyzované pojivové frakce jemným kamenivem – křemenem, živci, muskovitem a kaolinitem. V součtu je jejich podíl v rozmezí 20-34 % hm. Důvodem tohoto relativně vysokého podílu (u ostatních vzorků malt činil kolem 10 % hm.) je zřejmě přítomnost nezreagovaného SiO₂ v pojivu.

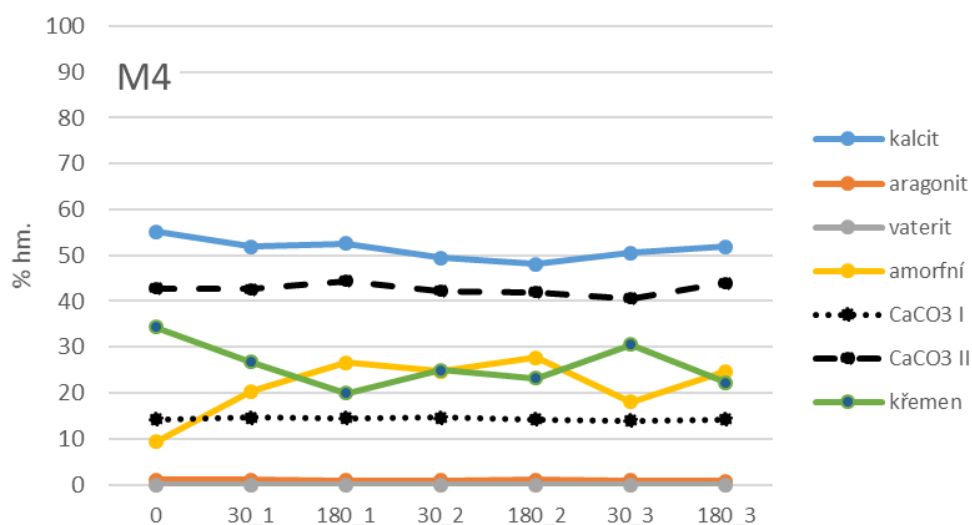
Tab. XX: XRD analýza vzorků malt M4 a M6 – mineralogické složení.

M4	M4_ref	M4_30_1	M4_180_1	M4_30_2	M4_180_2	M4_30_3	M4_180_3
křemen	34,4	26,7	20	25	23,2	30,6	22,6
kalcit	55,1	51,9	52,6	49,5	48,1	50,5	51,9
aragonit	1,1	1,1	0,9	0,9	1	0,9	0,8
amorfní podíl	9,3	20,3	26,6	24,7	27,7	18	24,7
M6	M6_ref	M6_30_1	M6_180_1	M6_30_2	M6_180_2	M6_30_3	M6_180_3
křemen	23,9	25,2	24,5	24,9	22,1	27,4	24,5
kalcit	21,9	34,9	30,3	35,2	31	30,9	32,1
dolomit	<0.5						
hydrotalcit	<0.5	<0.5	<0.5				
hydrokalumit	0,5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
C ₂ S beta	2,2						
C ₂ S alpha	1,9	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4
akerm-gehlenit	0,6	0,9	0,7	0,8	0,6	0,9	0,8
hydrogarnet	1,5						
živec	0,9	2,1	2,1	2	1,8	1,4	1,6
muskovit	2,4	2,3	2,7	2,1	2,1	2,1	2

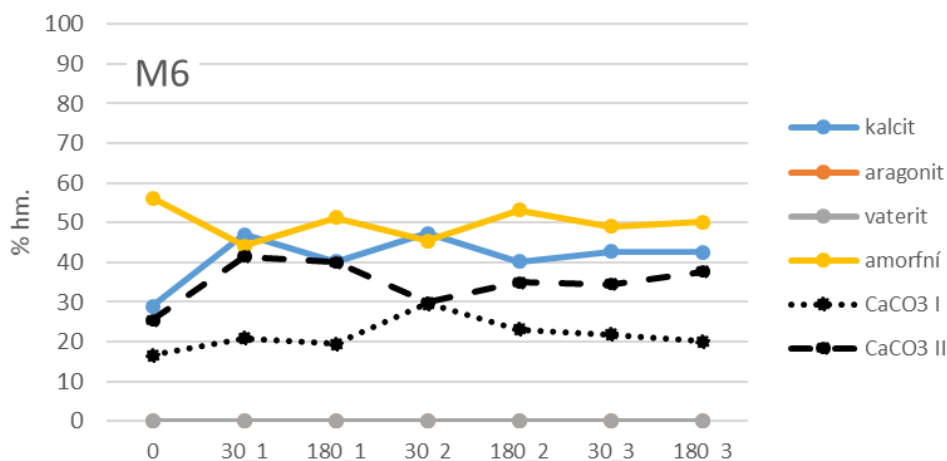
wollastonit	1,2	0,7	0,4	<0.5	<0.5	1,1	0,6
brownmillerit	<0.5						
amorfní podíl	42,5	32,8	38,7	33,8	41,1	35,5	37,8

Pro získání nezkrásleného složení pojiva získané analýzami XRD a TGA bylo u předchozích dvou skupin malt zastoupení složek pojiva přepočteno s vyloučením podílu kameniva stanoveného pomocí XRD. Ovšem v případě vápenocementové malty M4 se tento postup nebyl uplatněn, protože podíl křemene se výrazně snížil procesem zrychleného stárnutí oproti M4 ref, což značí, že složky detekované jako křemen pravděpodobně po stárnutí přechází do jiné položky XRD analýzy, nejspíše do amorfního podílu, který naopak významně vzrostl. To je v souladu s výsledky TGA, kde nebyly sledovány změny v zastoupení složek pojiva a tento proces se zde nijak neprojevil. Možným vysvětlením je karbonatace nezreagovaných slídkových minerálů v pojivu spojená s transformací na SiO₂ gel, který obsahuje také vodu a proto v TGA nemusí být pozorován pokles vázané vody.

Korelace mezi výsledky XRD a TGA malt M4 a M6 znázorňují obr. XX. a Obr. Xx.



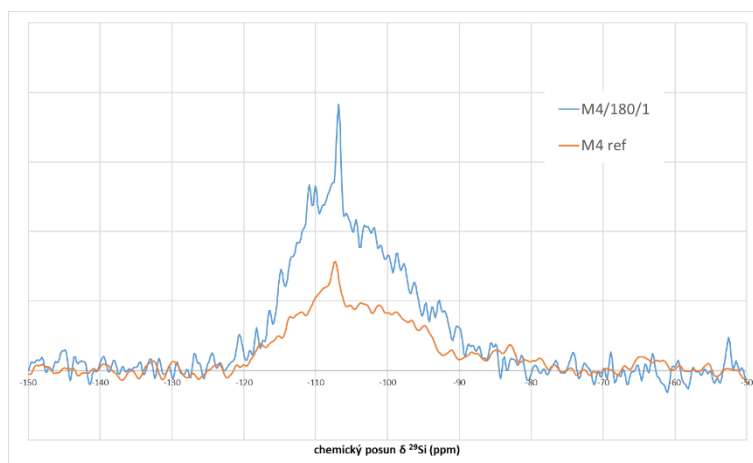
Obr. XX. Obsah kalcitu, vateritu, aragonitu, křemene a amorfní fáze stanovený metodou XRD a obsah CaCO₃I a CaCO₃II stanovený metodou TGA v různém stáří ošetřovaných vzorků (30 a 180 dní).



Obr. XX. Obsah kalcitu, vateritu, aragonitu a amorfni fáze stanovený metodou XRD a obsah CaCO₃I a CaCO₃II stanovený metodou TGA v různém stáří ošetřovaných vzorků (30 a 180 dní).

Dle dat z TGA došlo u vzorků malty M6 z románského cementu po 180 dnech ošetřování ke karbonataci hydratovaných fází – snížil se obsah chemicky vázané vody a zvýšily se obsahy jak CaCO₃I, tak i CaCO₃II. Celkově podíl uhlíčitanu vzrostl ze 30 % hm. na 42-43 % hm. bez ohledu na způsob ošetření. Zajímavé je, že dle XRD je veškerý uhlíčitan ve formě kalcitu, ovšem amorfni podíl činí přibližně 50 % hm., a může obsahovat také jiné formy CaCO₃.

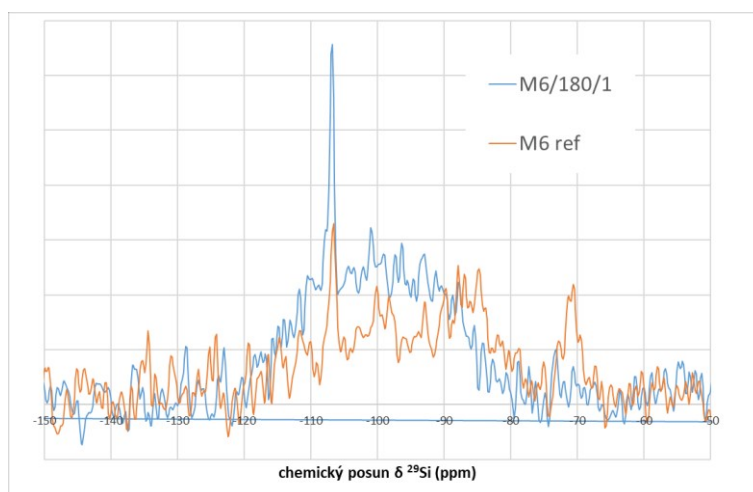
Podobně jako u ostatních malt byla na referenčních vzorcích M4 ref, M6 ref a vzorcích stárnutých v režimu 1 provedena analýza magnetickou rezonancí.



Obr. XX. ²⁹Si MAS NMR spektrum vzorku M4 před začátkem experimentu a po 180 dnech působení 1 % CO₂ a cyklického provlhčování (režim 1).

Spektrální linie získaná vzorku M4 ref se podobá liniím spektra M2 a M3 po 180denním vystavení zrychlenému stárnutí, tj. silikátové řetězce jsou většinou polymerovány; lze pozorovat signál nízké intenzity pro hodnoty izotropního chemického posunu v rozsahu $-88 \text{ ppm} \leq \delta \leq -83 \text{ ppm}$, což označuje přítomnost malého množství CSH gelu. Po 180 dnech působení vody a CO_2 došlo k prakticky úplnému rozkladu fáze CSH, protože signály strukturální jednotky Q^3 (při přibl. -92 ppm až -100 ppm) stejně jako Q^4 (při přibl. -110 ppm) ve spektru dominují. V obou spektrech pojiva M4 je ostrý vrchol při ca. -107 ppm je připisovaný křemenu (lit).

Před začátkem zrychleného stárnutí obsahuje pojivo M6 ref významné množství nezreagovaných fází slínku (strukturální jednotky Q^0), jak ukazuje intenzivní signál při přibl. -70 ppm , ve vzorku je také přítomen gel CSH, což naznačuje přítomnost jednotek Q^1 (-80 ppm) a Q^2 (-85 ppm). Referenční vzorek obsahuje i polymerizované silikátové řetězce, jak naznačuje výskyt strukturálních jednotek Q^3 (-93 ppm a -100 ppm) a Q^4 (-110 ppm a -115 ppm). Široký pás v pojiva M6/180/1 indikuje dominantní přítomnost míst Q^3 a Q^4 spolu s křemenem (-107 ppm).



Obr. XX. ^{29}Si MAS NMR spektrum vzorku M6 před začátkem experimentu a po 180 dnech působení 1 % CO_2 a cyklického provlhčování (režim 1).

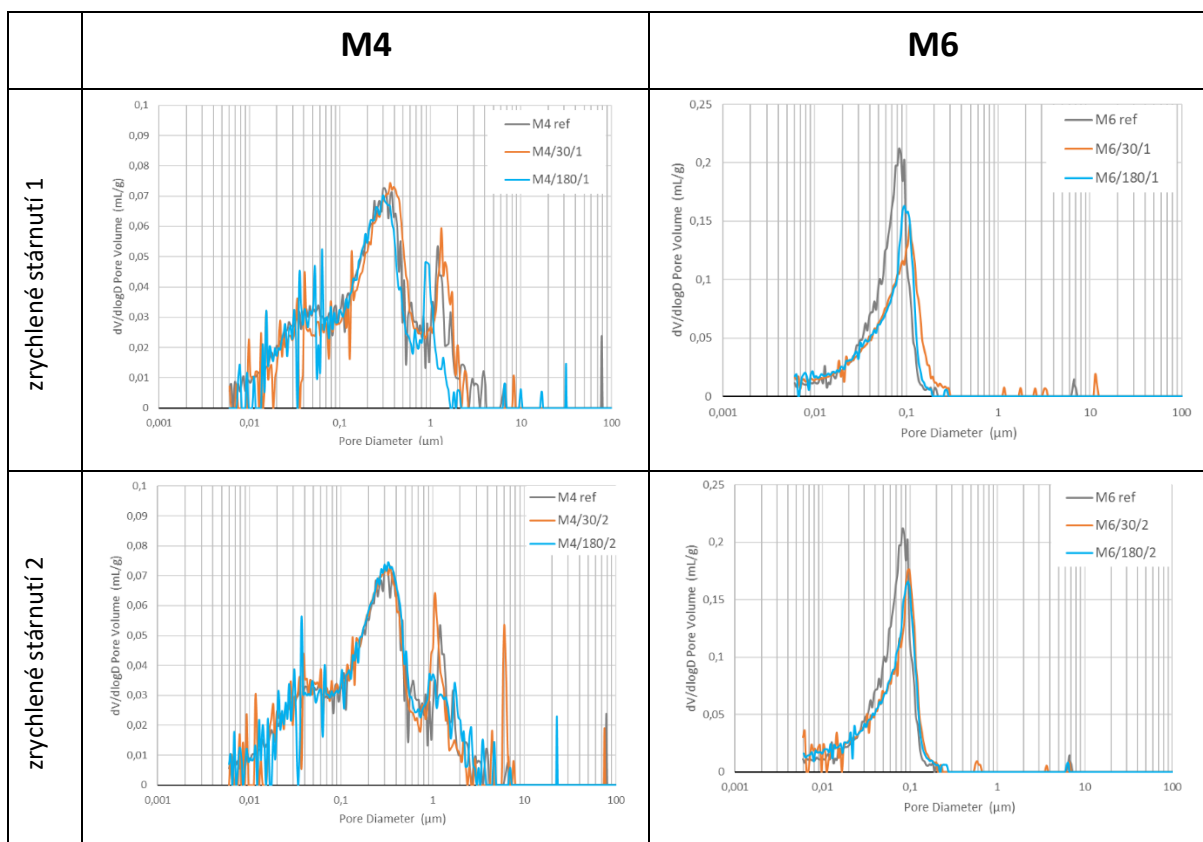
Analýza Ramanovou spektrometrií prokázala kontaminaci vzorků sady 1 a sady 3 (cyklicky provlhčované vzorky) malt M1 a M5 nespecifikovanými mikroorganismy produkující pigment na bázi karotenoidů, jehož spektrum bylo zobrazeno v kapitole Vzdušná pojiva. Jako převažující krystalická modifikace CaCO_3 se vyskytuje kalcit. Přítomnost jiných polymorfů nebyla prokázána.

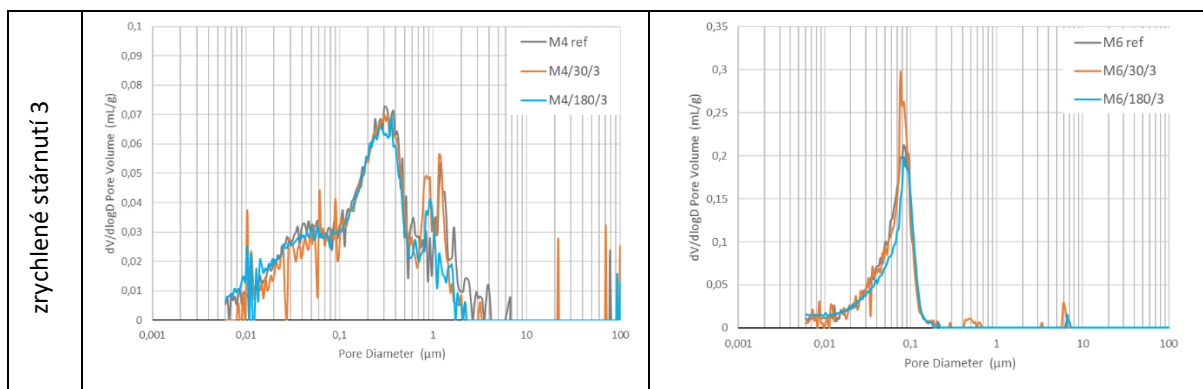
6.3.2 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

U vzorků M4 a M6, tedy u malt obsahující cementová pojiva, v případě M4 vápno s přídavkem portlandského cementu a v případě M6 románský cement, byly zaznamenány nejnižší hodnoty celkové porozity (16,6-19 %) a nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu za ohybu ze série všech studovaných malt. Románský cement jako jediné pojivo vykazuje srovnatelnou změnu v porozitě u všech třech podmínkách ošetření, a sice její pokles o 8-10 %. Oproti tomu u vápenocementového pojiva M4 se obdobně vysoký pokles děje jen u podmínek s cyklickým máčením (1 a 3). Vzhledem k tomu, že obě malty mohou obsahovat zbytky dosud nezhydratovaných slínekových minerálů, je pravděpodobné, že došlo ve styku s vodou k jejich hydrataci, dodatečné tvorbě CSH gelu a tím i ke snížení obsahu porů.

Tabulka XX: Hodnoty porozity získané rtuťovou porozimetrií ve stáří 30 a 180 dní v režimech 1,2,3 zrychleného stárnutí v %.

vzorek	ref	30_1	180_1	30_2	180_2	30_3	180_3
M4	18,2	17,9	16,6	18,0	18,7	17,2	17,0
M6	19,0	17,5	17,0	17,1	17,5	19,1	17,2



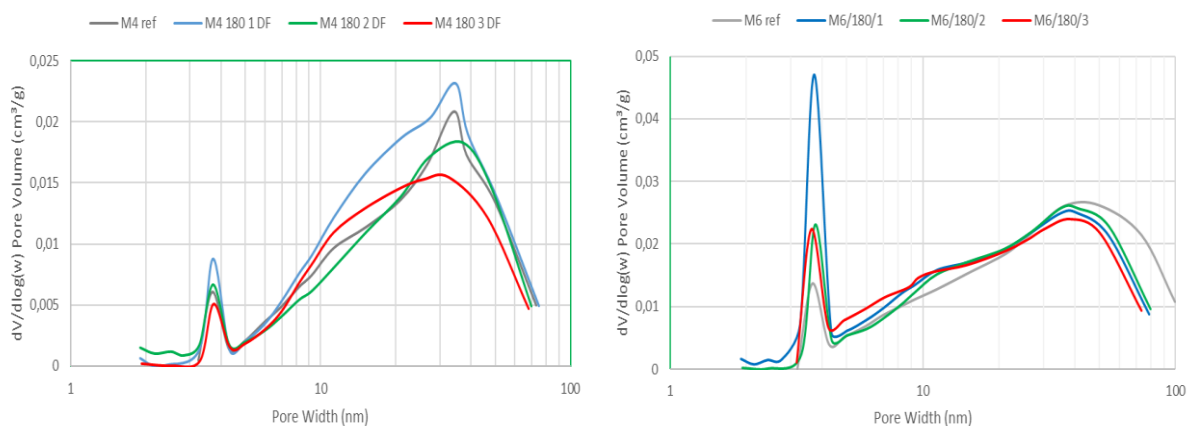


Obr. XX: Distribuční křivky malt M4 a M6 v oblasti velikostí pórů 0,01 – 100 μm měřené rtuťovou porozimetrií ve stářích 30 a 180 dní v různých režimech zrychleného stárnutí, osa x: průměr póru (μm), osa y: derivace objemu pórů (ml/g).

Zastoupení jednotlivých velikostí pórů vzorků malt M4 a M6 před zahájením experimentu a po 30 a 180 dnech zrychleného stárnutí je znázorněno na distribučních křivkách na Obr. XX. Z obrázku je patrné, že malty mají odlišný porézni systém. Pojivo M4 je tvořeno z 1/3 vzdušným vápnem a ze 2/3 portlandským cementem, což se projevuje výskytem pórů všech velikostí v oblasti 0,01 μm až 10 μm. Oproti tomu vzorky M6 vykazují unimodální distribuci, tj. křivku s jedním vrcholem, přičemž nejčastěji jsou zastoupeny velikosti 80-100 nm.

Po 180 dnech zrychleného stárnutí vzorků malty M4 došlo k modifikaci křivky především v oblasti 0,7 μm až 2 μm, tedy porozitě příslušející vápenné složce pojiva. Pás referenčního vzorku M4 ref v této oblasti se vlivem podmínek všech tří režimů stárnutí posunul k menším pórům a snížila se jeho intenzita. **Rozpouštění a rekrystalizace CaCO₃ v menších krystalech?**

Distribuční křivky vzorků malty M6 sad 1 a 2 umístěných v 1% koncentraci CO₂ naznačují mírný posun maxima pásu nejčastějších velikostí o přibližně 200 nm na 1 μm. Vzorek M6/180/3 má téměř shodný průběh křivky jako M6 ref.



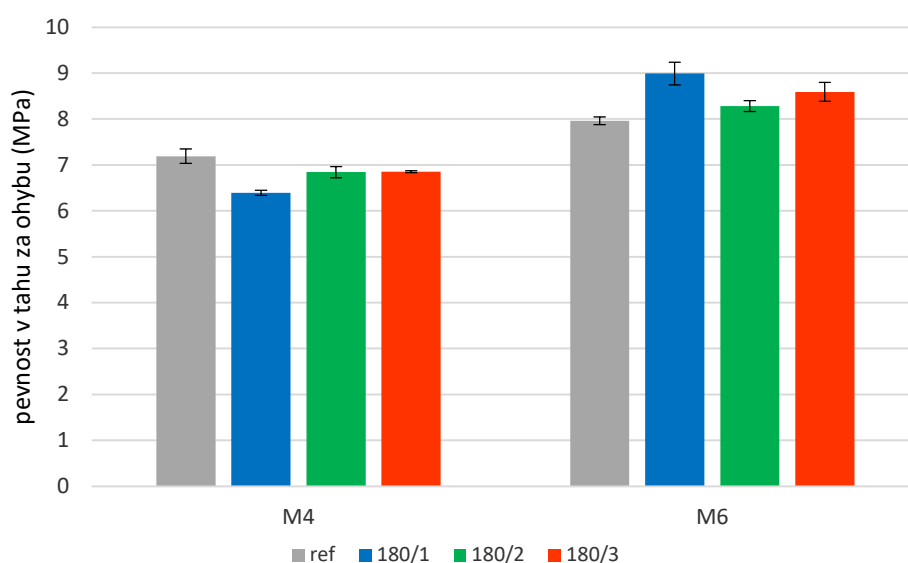
Obr. XX: Distribuční křivky velikostí pórů o velikosti 2 – 100 nm měřené N₂ fyzisorpcí, porovnání stavu před a po 180 dnech působení vody a /nebo oxidu uhličitého.

Odišné chování cementových pojiv na rozdíl od vápenných (malty M1, M2, M3, M5) bylo zaznamenáno v oblasti nanoporozity charakterizované metodou N₂ fyzisorpce. Z distribučních křivek v této oblasti znázorněných na Obr. XX je patrné, že nejintenzivnější pás porozity příslušející CSH gelu obou malt je u vzorků sady 1, tedy uchovávaných ve vyšší koncentraci CO₂ a cyklicky provlhčováných. Tento efekt je výraznější u malty z románského cementu. Dle hodnoty průměrné velikosti pórů pro tento vzorek (Tab. XX - M6/180/1) ovšem vyplývá, že současně došlo k výraznému snížení velikostí pórů a zvýšení měrného povrchu. Důvodem těchto změn je pravděpodobně dodatečná hydratace nezreagovaných zrn románského cementu, jejichž přítomnost byla potvrzena NMR spektrometrií. Zajímavým výsledkem je nárůst objemu gelových pórů u vzorků sady 2, která není provhčována, byla uložena v inkubátoru s 1% obsahem CO₂ a relativní vlhkostí 60+/-5%. **Dodatečná hydratace? Karbonatace?**

Tabulka XX: Průměrná velikost pórů a měrný povrch malt M4 a M6 stanovený metodami MIP a N₂ fyzisorpce po 180 dnech umělého stárnutí.

malta	vzorek	prům.velikost pórů (nm)		měrný povrch
		N ₂ fyzisorpce	MIP	BET (m ² /g)
M4	M4 ref	20,69	78,4	4,4
	M4/180/1	19,78	86,2	6,1
	M4/180/2	17,40	84,2	5,0
	M4/180/3	19,90	66,2	4,2
M6	M6 ref	21,71	48,8	5,6
	M6/180/1	12,97	44,1	14,2
	M6/180/2	18,47	42,8	7,8
	M6/180/3	17,88	43,9	7,2

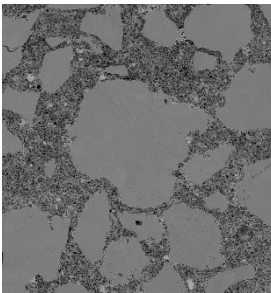
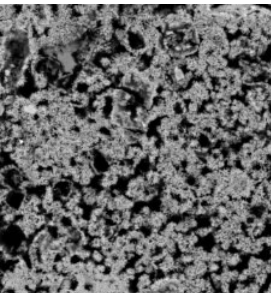
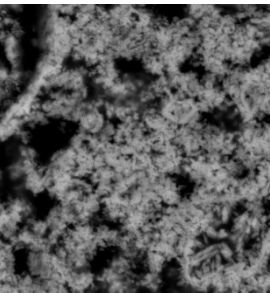
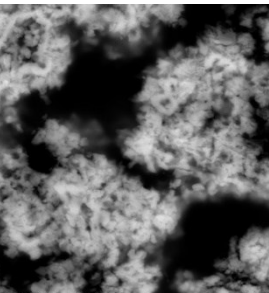
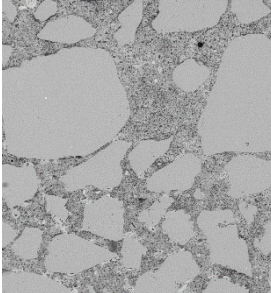
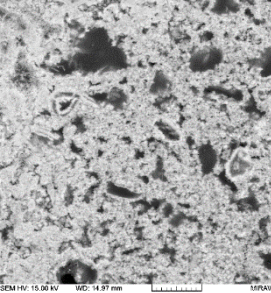
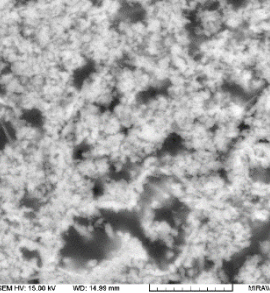
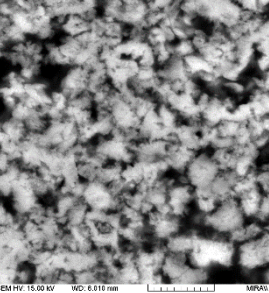
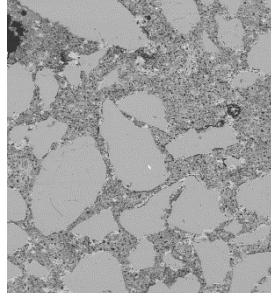
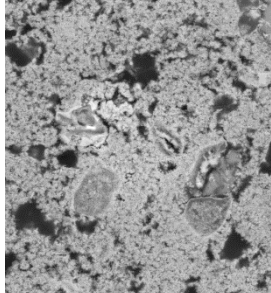
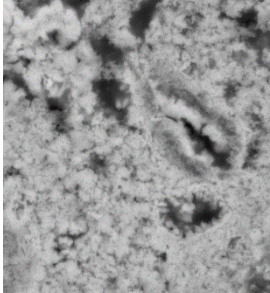
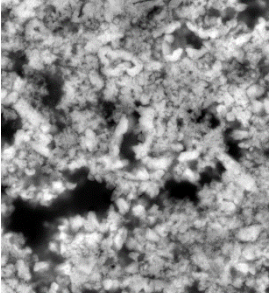
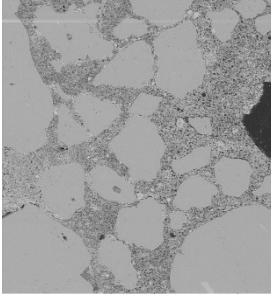
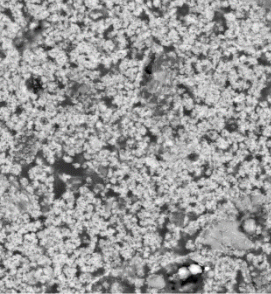
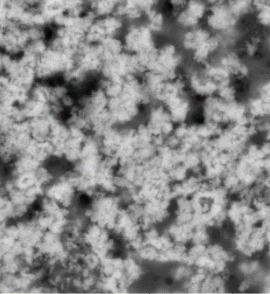
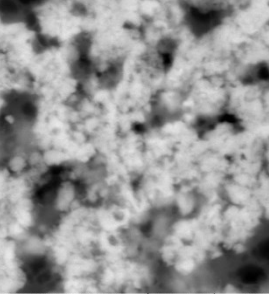
Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu malt s cementovým pojivem jsou zobrazeny na Obr. XX. Dle očekávání jsou několikanásobně vyšší než pevnosti ostatních studovaných malt s vápenným pojivem. Vápencementová malta M4 po vystavení zrychlenému stárnutí dosahuje téměř stejných hodnot jako před začátkem experimentu, naopak románský cement v pojivu M6 nabývá mírně vyšších hodnot. Důvodem nárůstu pevnosti u malty M6 je patně dodatečná reakce nezhydratovaných zrn románského cementu, čemuž odpovídá i snížení celkové porozity u všech vzorků po 180 dnech zrychleného stárnutí.



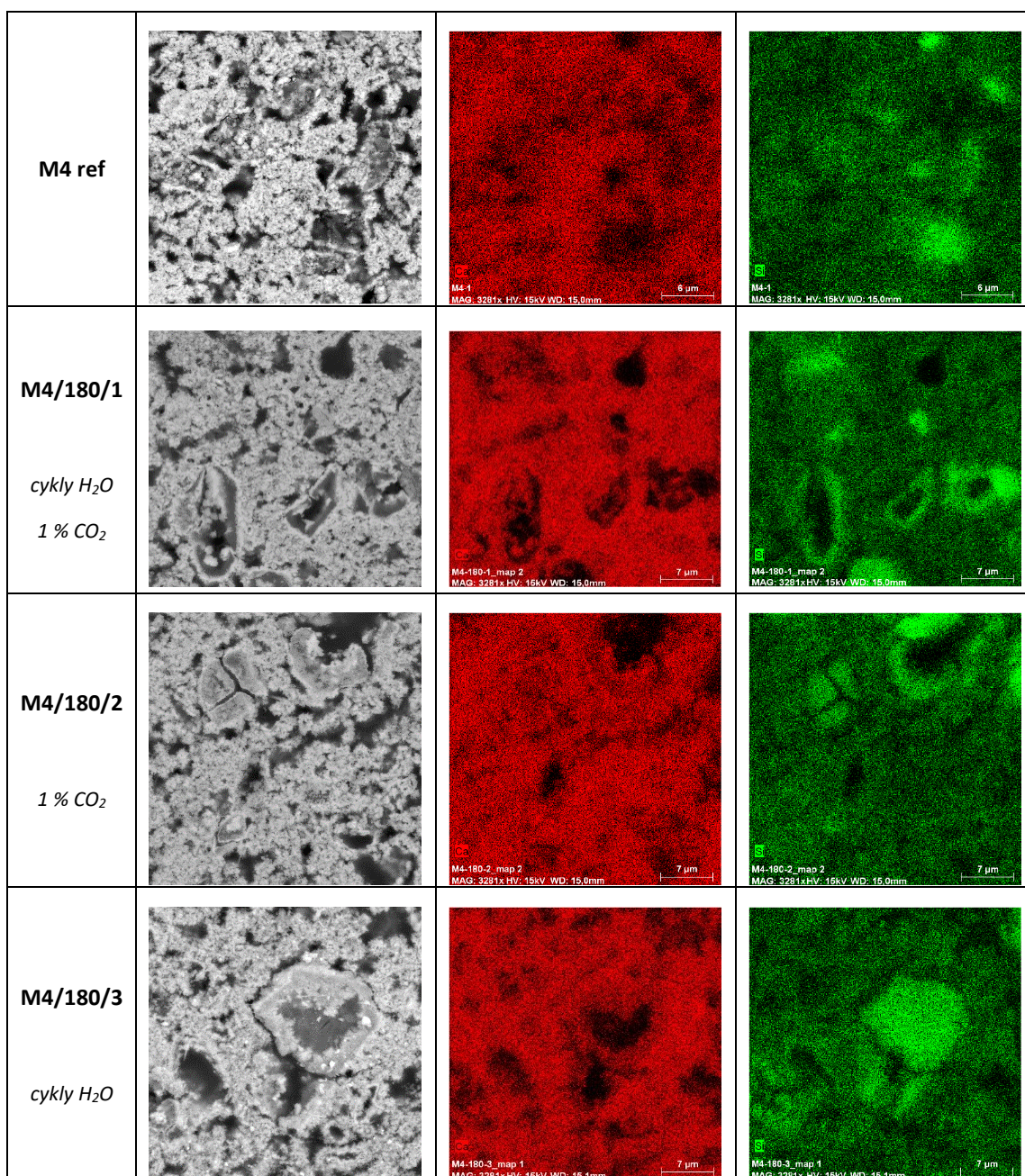
6.3.3 Charakterizace mikrostruktury

BSE M4 ref předělat

V pojivech dvojice malt na bázi cementů M4 a M6 lze elektronovou mikroskopií pozorovat hojný výskyt reliků slínkových minerálů, většinou již silně dekalifikovaných. Na prvkových mapách (Obr. XX) se jeví jako zrna SiO_2 (zeleně) s krajem tvořeným CaCO_3 (červeně). Vzorek M4/180/2, který byl umístěn v atmosféře 1% CO_2 bez provlhčování, vykazuje oproti vlhčeným vzorkům jemnější, méně porézní strukturu (Obr. XX).

Malta M4	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M4 ref	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 14.96 mm View Field: 1.63 mm Det: BSE SEM MAG: 100 x Date/acq: 04/06/20</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.80 mm View Field: 63.30 µm Det: BSE SEM MAG: 3.00 kx Date/acq: 04/06/20</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.07 mm View Field: 18.29 µm Det: BSE SEM MAG: 10.00 kx Date/acq: 04/06/20</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.07 mm View Field: 9.142 µm Det: BSE SEM MAG: 20.00 kx Date/acq: 04/06/20</p>
M4/180/1	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 14.97 mm View Field: 1.63 mm Det: BSE SEM MAG: 100 x Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 14.87 mm View Field: 63.30 µm Det: BSE SEM MAG: 3.00 kx Date/acq: 05/10/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 14.86 mm View Field: 18.29 µm Det: BSE SEM MAG: 10.00 kx Date/acq: 05/10/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 6.016 mm View Field: 9.143 µm Det: BSE SEM MAG: 20.00 kx Date/acq: 05/10/21</p>
M4/180/2	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.20 mm View Field: 1.63 mm Det: BSE SEM MAG: 100 x Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.03 mm View Field: 63.30 µm Det: BSE SEM MAG: 3.00 kx Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.03 mm View Field: 18.29 µm Det: BSE SEM MAG: 10.00 kx Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 6.395 mm View Field: 9.143 µm Det: BSE SEM MAG: 20.00 kx Date/acq: 05/12/21</p>
M4/180/3	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.00 mm View Field: 1.63 mm Det: BSE SEM MAG: 100 x Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.07 mm View Field: 63.30 µm Det: BSE SEM MAG: 3.00 kx Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.07 mm View Field: 18.29 µm Det: BSE SEM MAG: 10.00 kx Date/acq: 05/11/21</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 15.07 mm View Field: 9.143 µm Det: BSE SEM MAG: 20.00 kx Date/acq: 05/11/21</p>

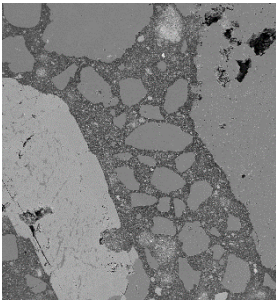
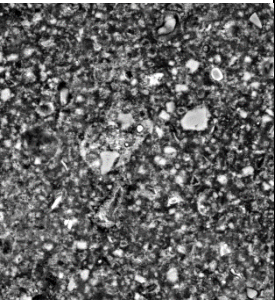
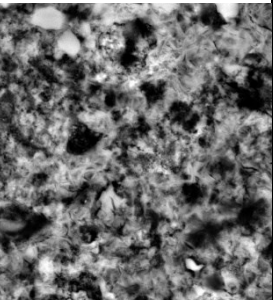
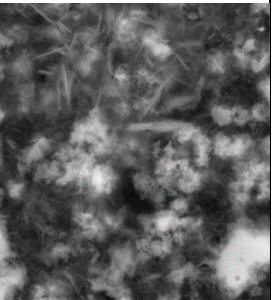
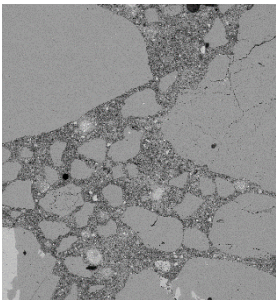
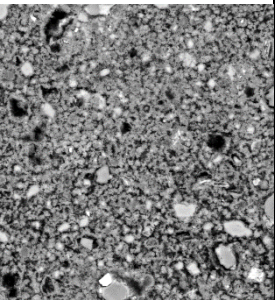
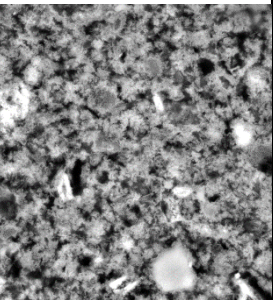
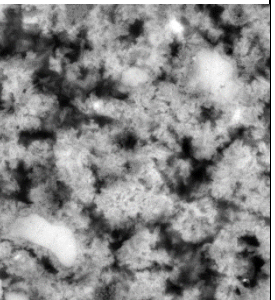
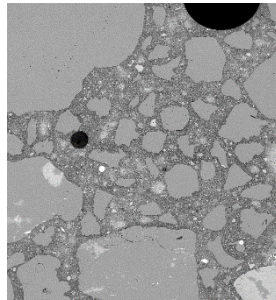
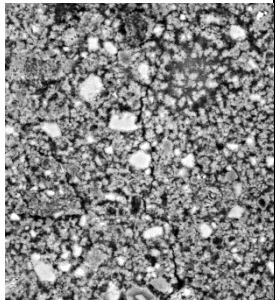
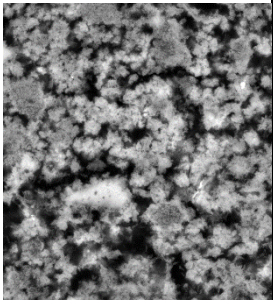
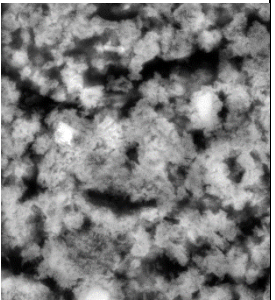
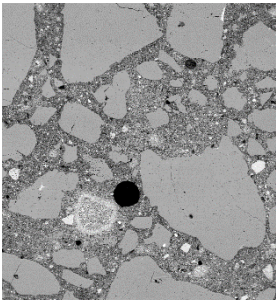
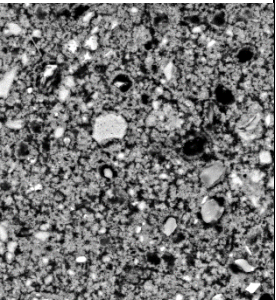
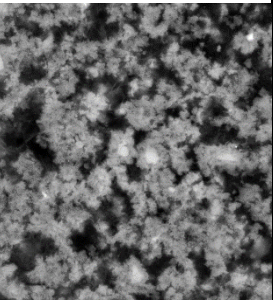
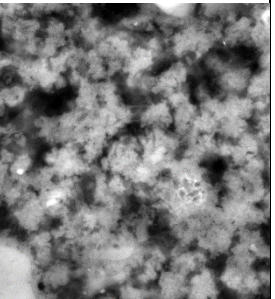
Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M4 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšeních 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.



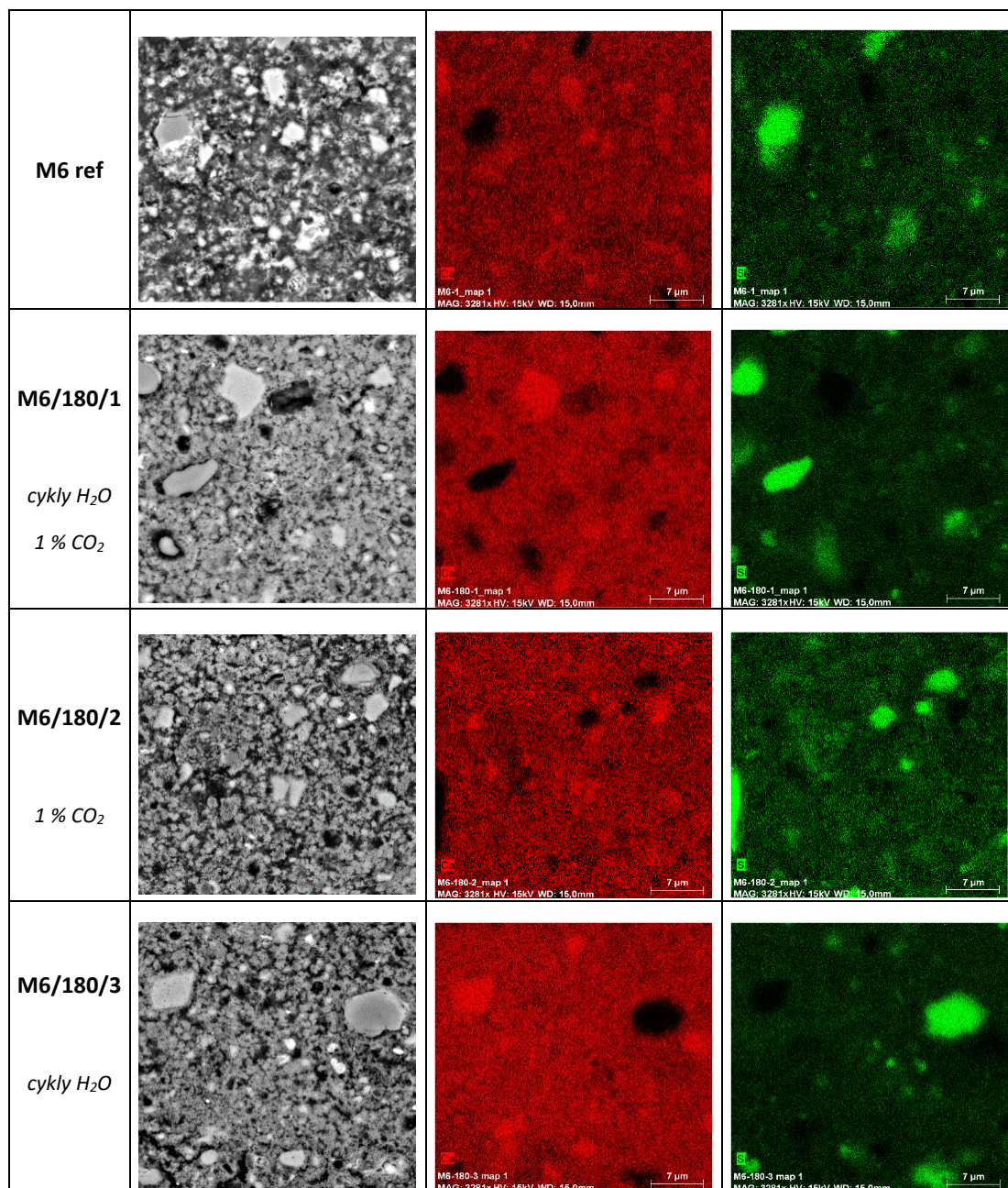
Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M4 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

Na snímcích vzorků malty M6 po 180 dnech zrychleného stárnutí (Obr. XX) se pojivo jeví jako kompaktnější, více krystalické a obohacené o vápník. Románský cement obsahoval nejvyšší podíl

nezreagovaných slíneků, které pravděpodobně vlivem vlhkosti a oxidu uhličitého jak karbonatovaly, tak hydratovaly, což vedlo k zahuštění mikrostruktury.

Malta M6	100 x	3 000 x	10 000 x	20 000 x
M6 ref	 SEM HV: 10.00 kV WD: 6.956 mm View Field: 1.83 mm Dst: BSE SEM MAG: 100 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.05 mm View Field: 63.35 µm Dst: BSE SEM MAG: 3 000 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.03 mm View Field: 18.26 µm Dst: BSE SEM MAG: 10 000 x Date: 04/19/20	 SEM HV: 10.00 kV WD: 6.597 mm View Field: 9.143 µm Dst: BSE SEM MAG: 20 000 x Date: 05/19/21
M6/180/1	 SEM HV: 10.00 kV WD: 16.00 mm View Field: 1.83 mm Dst: BSE SEM MAG: 100 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.00 mm View Field: 63.35 µm Dst: BSE SEM MAG: 3 000 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 8.591 mm View Field: 18.25 µm Dst: BSE SEM MAG: 10 000 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 6.042 mm View Field: 9.143 µm Dst: BSE SEM MAG: 20 000 x Date: 05/19/21
M6/180/2	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.21 mm View Field: 1.83 mm Dst: BSE SEM MAG: 100 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.20 mm View Field: 63.35 µm Dst: BSE SEM MAG: 3 000 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 8.028 mm View Field: 18.25 µm Dst: BSE SEM MAG: 10 000 x Date: 05/19/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 6.010 mm View Field: 9.143 µm Dst: BSE SEM MAG: 20 000 x Date: 05/19/21
M6/180/3	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.00 mm View Field: 1.83 mm Dst: BSE SEM MAG: 100 x Date: 05/26/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 15.04 mm View Field: 63.35 µm Dst: BSE SEM MAG: 3 000 x Date: 05/26/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 7.987 mm View Field: 18.25 µm Dst: BSE SEM MAG: 10 000 x Date: 05/26/21	 SEM HV: 10.00 kV WD: 7.877 mm View Field: 9.143 µm Dst: BSE SEM MAG: 20 000 x Date: 05/26/21

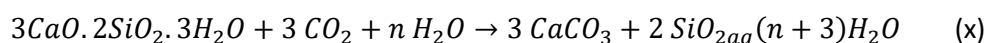
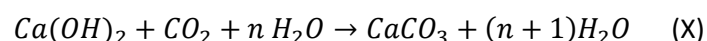
Obr. XX BSE snímky struktury vzorků malty M6 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšeníh 100x, 3 000x, 10 000x a 20 000x.



Obr. XX Prvkové mapy vzorků malty M6 po 180 dnech zrychleného stárnutí v různých režimech při zvětšení 5 000x. Velikost zobrazení plochy je přibližně 50 x 50 μm. Červeně je znázorněna distribuce vápníku, zeleně distribuce křemíku.

7 DISKUSE

Cílem práce bylo zjistit vliv působení vody a oxidu uhličitého na pojiva vápenných malt. Testovací sada byla tvořena maltami s pojivy různé hydraulicity. Hlavním cílem bylo studium degradace hydratovaných křemičitanů (CSH) a hlinitanů vápenatých (CAH) obsažených v pojivu hydraulických malt vlivem karbonatace. Předmětem práce tedy není studium karbonatace čerstvých malt, která spočívá v reakci portlanditu se vzdušným CO_2 dle reakce (X), ale sledování karbonatace CSH fází zjednodušeně popsané rovnicí (X).



Karbonatací CSH gelu se zabývají četné publikované studie, protože je to zásadní reakce určující trvanlivost betonu, ovšem v souvislosti s karbonatací CSH jako součástí hydraulických vápenných pojiv bylo publikováno jen několik prací (Elsen, weber) popisujících spíše důsledky této reakce z hlediska mikrostruktury. Motivací této práce bylo sledovat vývoj v mineralogickém složení i fyzikálních vlastnostech vlivem karbonatace ve třech různých prostředích a přiblížit se tak parametrům, které jsou uváděny v literatuře a které autorka sama pozorovala při analýze historických vápenných pojiv (influence).

7.1 POZOROVANÉ ZMĚNY VE VLASTNOSTECH POJIV MALT VYSTAVENÝCH ZRYCHLENÉMU STÁRNUTÍ

7.1.1 Malty na bázi vzdušného vápna

Malta M1 byla zařazena do studie jako referenční vzorek, protože její pojivo je tvořeno vzdušným vápnem a tudíž neobsahuje CSH fáze. Spolu s maltou M5, která zrála za totožných podmínek, obsahuje stejné kamenivo a liší se pouze náhradou části (20 %) vápna metakaolinem. Za předpokladu, že metakaolin zreaguje během pucolánové reakce s částí portlanditu za vzniku CSH a CAH fází, lze maltu M5 ref je možno označit za mírně hydraulickou. To potvrzují výsledky termické analýzy, kde oproti M1 ref je patrná přítomnost vody vázané v hydratovaných fázích (C_3AH_6). Ovšem ani jeden z režimů zrychleného stárnutí nijak nemodifikoval křivky termické analýzy, což dokazuje, že pojivo je mineralogicky stabilní vůči působení vody i různých koncentrací CO_2 . To může být způsobeno tím, že hydratované fáze ve vzorku M5 ref byly zkarbonatované již před začátkem experimentu. Tomu odpovídají i výsledky z N_2 fyzisorpce, kde na distribuční křivce chybí pás (3-5 nm) příslušející pórům v CSH gelech.

Ve vzorku malty M1 došlo působením kapalné vody a 1% CO₂ nárůstu vázané vody, zmenšení průměrné šířky póru v oblasti 1-150 nm, zvýšení měrného povrchu a celkovému snížení MIP porozity. Tyto projevy nasvědčují tomu, že proběhlo rozpouštění části CaCO₃ a jeho rekrystalizace v jemnějších krystalech, které mohou ucpat některé póry. Vzhledem k zvýšení obsahu vázané vody se může jednat o hydratovaný amorfni CaCO₃, který se formuje v pórovém roztoku při pH menším než 9 (Brecevic). Vzorek cyklicky provlhčovaný při přirozené koncentraci CO₂ vykazuje podobné změny ale v menším měřítku, srovnatelné se vzorkem v režimu bez syčení vodou a uloženém v koncentraci CO₂ 1 %. V tomto případě ale spíše dochází ke karbonataci reziduálního portlanditu, který byl dosud nepřístupný pro CO₂.

U vzorků cyklicky provlhčovaných (sady 1 a 3) obou malt došlo po 180 dnech k mírnému poklesu pevnosti v tahu za ohybu, pravděpodobně vlivem vymývání pojiva z malt během prosycování vodou.

7.1.2 Malty na bázi přirozeně hydraulického vápna

Studium vlastností dvojice malt s pojivem přirozeně hydraulickým vápnem je hlediska významu pro památkovou péči nejvýznamnější, protože toto pojivo se často vyskytuje v maltách historických objektů a proto je potřeba nejen jeho identifikace, ale i návrhu materiálu pro kompatibilní opravu.

U všech provedených analýz malt M2 a M3 je patrné, že pojivo malty M3 je výrazně odolnější vůči vlivům vystaveným během zrychleného stárnutí. U malt s pojivy obsahující slídkové minerály, v případě NHL a románského cementu je to převážně belit (C₂S) a v případě portlandského cementu alit (C₃S), jich část zůstává (podle podmínek uložení malty) v nezreagované (nehydratované) formě a působením vody a oxidu uhličitého může dojít k jejich další reakci. Může nastat buď přímá karbonatace, nebo hydratace za vzniku CSH gelu a poté jeho karbonatace. V podmínkách zvolených režimů zrychleného stárnutí probíhají v těchto hydraulických pojivech zřejmě obě reakce současně.

U malty M2 (pojivo komerční NHL) byly největší odchylky od referenčních hodnot vzorku M2 ref zaznamenány u režimů 1 a 3 zrychleného stárnutí, tedy u vzorků vystavených cyklickému prosycování vodou. V přítomnosti kapalné vody v porézním systému zřejmě urychluje vymývání vápenatých iontů z CSH gelu a jejich přístupnost pro reakci s ionty CO₃²⁻ za vzniku CaCO₃. Tomu nasvědčuje nárůst celkového CaCO₃ ve vzorcích stanovený TGA, snížení MIP porozity i objemu pórů v oblasti 2-150 nm (N₂ fyzisorpce). Naměřená data vzorku M/180/2, který nebyl prosycován, ukazují, že karbonatace proběhla i za podmínek nastavených v inkubátoru (1 % CO₂, 60 % RH), ale v menším měřítku. U všech tří stárnutých vzorků došlo prokazatelně k nárůstu pevnosti v tahu za ohybu, u vzorku M2/180/3 až o téměř 50 %. Žádná jiná ze sledovaných malt tak velkého nárůstu nedosáhla. Problémem, který ztěžuje porozumění procesům probíhajícím během zrychleného stárnutí, je identifikace CSH gelu a produktu jeho karbonatace – hydratovaného SiO₂ gelu. Přítomnost obou fází prakticky nejde přímo prokázat

žádnou dostupnou analytickou metodou, kromě nukleární magnetické rezonance. Tato metoda je ovšem velmi nákladná a časově náročná. Odolnost CSH gelu vůči karbonataci je dána pH prostředí, pokud je pH méně než 10, CSH podléhá karbonataci a přechází na Ca-modifikovaný SiO₂ gel (visser).

Malta M2 ref neobsahovala již žádný nezreagovaný portlandit,

U pojiva malty M3 se po vystavení zrychlenému stárnutí všechny sledované charakteristiky významně změnily. CaCO₃ v pojivu M3 ref před začátkem experimentu se dle XRD vyskytoval z 93 % ve formě vateritu. V režimu 1 došlo po 180 dnech k úplné transformaci na kalcit a v režimu 3 z více než 90 %. V režimu 2 zůstala původní modifikace vateritu u 80% podílu, zbytek byl identifikován jako kalcit a aragonit. Současně se ve všech třech stárnutých vzorcích zvýšil celkový obsah CaCO₃ stanovený TGA, pravděpodobně v důsledku karbonatace CSH fází. Výsledky analýz TGA, XRD, Ramanovy spektroskopie, MIP a SEM naznačují, že proces přeměny pojiva vlivem působení vody a oxidu uhličitého je ve všech režimech podobný, pouze se liší rozsahem podle podmínek jednotlivých režimů.

Výchozí převažující modifikace uhličitanu vápenatého v pojivu M3 tvořeném experimentálně vypáleným přirozeně hydraulickým vápnem byl vaterit. Vaterit je v literatuře uváděn jako polymorf vznikající v důsledku karbonatace CSH fází, zatímco karbonatací Ca(OH)₂ za přirozených podmínek (ne zrychlené karbonatace) vzniká spíše kalcit, příp. aragonit (lit). Jedná se ovšem o komplikovaný proces, který je ovlivněný koncentrací iontů Ca²⁺ a CO₃²⁻ v pórovém roztoku (ogino asuzuki 1987, Kitamura 2009), pH (Han Hadiko 2006, visser 2014), teplotou a přítomností jiných látek (kellermeier silica 2013, zhang 2012 Mg). Autoři publikovaných studií uvádějí (WEi 2003, Chang 2017), že reakce portlanditu s CO₂ probíhá ve dvou krocích:

1. vznik amorfní formy uhličitanu vápenatého (ACC), která se transformuje na nejméně stabilní modifikaci vaterit
2. rozpouštění vateritu a krystalizace nejstabilnější modifikace kalcitu.

U malty M3 došlo ke stabilizaci vateritu pravděpodobně vlivem nedostatku vody v pórech pojiva během zrání malty, takže nedošlo k jeho rozpuštění a následné krystalizaci ve formě stabilnějšího kalcitu. K tomuto došlo až po zahájení experimentu zrychleného stárnutí spojeného s prosákáním vzorků vodou v režimech 1 a 3, zatímco bez přítomnosti kapalné vody, pouze v RH 65 % (režim 2) tato transformace nenastala.

Během režimů zrychleného stárnutí malty M3 nastaly významné změny v mikrostruktuře pojiva. Vlivem cyklického prosakování a vysychání došlo k oddělování složek pojiva za vzniku krystalů CaCO₃ a dekalifikované matrice bohaté na Si a Al. Jedná se o proces, který byl pozorován při mikroskopické

analýze historických hydraulických vápen. Výsledky této práce jsou prvním experimentálním potvrzením ověřením sledovaného jevu.

7.1.3 Malty na bázi cementového pojiva

Podobně jako u předchozí skupiny pojiv NHL, i zde se dvě sledovaná pojiva lišila svou reakcí na režimy zrychleného stárnutí. Malta M4 s vápenocementovým pojivem se z pohledu provedených analýz jeví jako stabilnější, pravděpodobně z důvodu pokročilé karbonatace hydratovaných fází již před začátkem experimentu. Přestože malty M4 a M6 mají stejné hodnoty MIP porozity (17-19 %), distribuce pórů je odlišná, u M4 je většina pórů velikosti 0,1 – 1 μm a tím i snadněji přístupná pro vodu a oxid uhličitý. Proto tedy dochází ke karbonatci CSH gelů již pod dokončení karbonatace portlanditu, který byl jednak součástí směsného pojiva a také produktem hydratační reakce cementu. Dle výsledků NMR se zdá, že většina CSH gelu byla před zahájením experimentu spíše ve formě Ca-modifikovaného SiO_2 gelu. Nepřímé ukazatele přítomnosti CSH/ SiO_2 gelu, obsah vázané vody a přítomnost nanopórů, zůstávají po 180 dnech zrychleného stárnutí stejné.

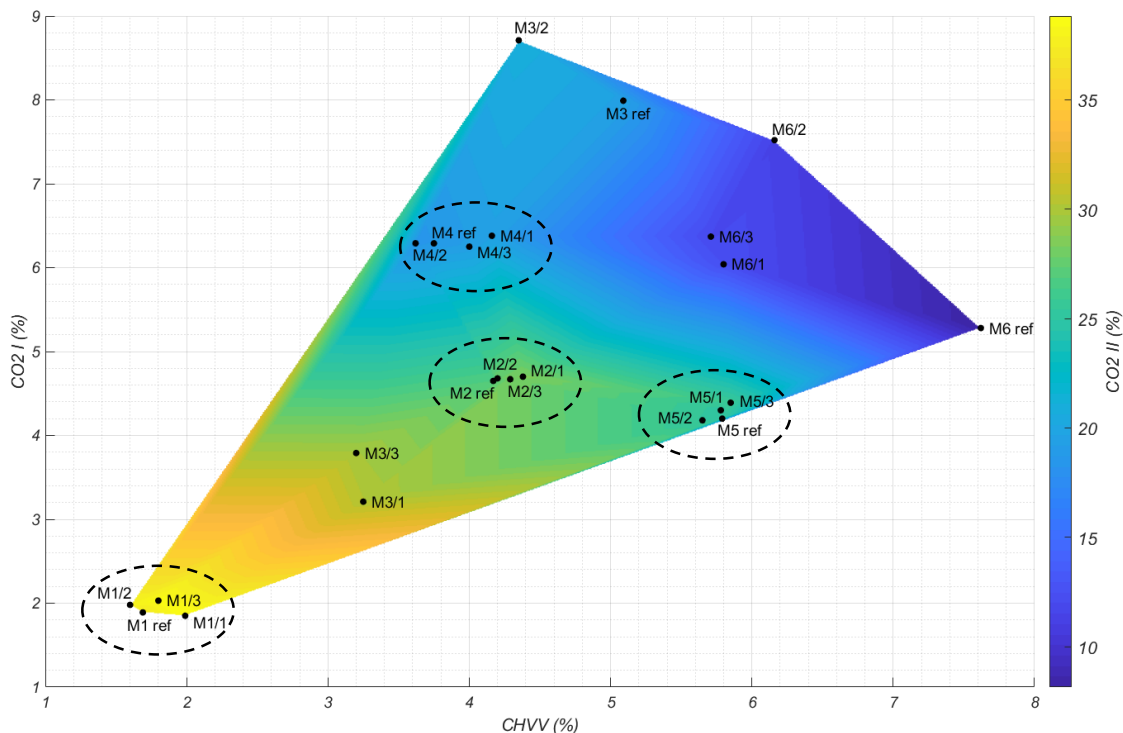
Pojivo malty M6 – románský cement získaný experimentálním výpalem – na rozdíl od pojiva M4 vykazovalo působením vody a CO_2 významných změn. Důležitým faktorem byla přítomnost nezhydratovaného belitu v M6 ref potvrzená metodami rentgenové difrakce a nukleární magnetické rezonance. Působením vody a oxidu uhličitého došlo v režimech 1 a 3 patrně k jeho dodatečné hydrataci, kdežto v režimu 2 (1 % CO_2 , RH 65 %) k jeho přímé karbonatci. Rozsah karbonatace CSH gelu v pojivu proběhla ve srovnatelném rozsahu ve všech třech režimech, dle výsledků TGA došlo navýšení obsahu CaCO_3 v pojivu zhruba o jednu třetinu. V přítomnosti kapalné vody (sada 1 a 3) se nově formoval uhličitán CaCO_3 II (rozkládající se při teplotách 650 – 850°C), v prostředí RH 65 % a obsahu CO_2 1% (sada 2) došlo k nárůstu uhličitánu CaCO_3 , který se rozkládá při nižších teplotách (450 – 650°C).

7.2 ZHODNOCENÍ POUŽITÝCH METOD

Zvolené analytické metody umožnily komplexní charakterizaci pojiv studovaných malt. Výsledky všech metod naznačují, že u skupiny pojiv M1, M2, M4 a M5 nedošlo jejich vystavením podmínkám zrychleného stárnutí k významné změně vzhledem k charakteristikám příslušných referenčních vzorků. Naopak u pojiv malt M3 a M6 došlo ke změnám, které zaznamenaly všechny použité metody.

Termická analýza se ukázala být citlivou metodou pro monitorování změn vlivem karbonatace hydraulických pojiv. Na Obr. XX je znázorněn graf závislosti parametrů pojiv získaných termickou

analýzou – obsahu vázané vody, obsahu uhličitanu CaCO_3I a CaCO_3II . Hodnoty malt M1, M2, M4 a M5 po ukončení experimentu zrychleného stárnutí se velmi málo odchyľují od výchozích hodnot, na grafu jsou čárkovaně znázorněny skupiny vzorků jednotlivých malt.



Obr. XX: Graf závislosti obsahu vázané vody na obsahu oxidu uhličitého uvolněného z CaCO_3I (osa y, CO_2I) a z CaCO_3II (barevná stupnice vpravo, CO_2II) ve vzorcích malt ve stáří 180 dní. Z důvodu přehlednosti bylo vynecháno označení stáří vzorku v popiscích dat.

Grafu na obr. XX jasně zobrazuje stejné tendence v chování malt M3 a M6 v různých režimech zrychleného stárnutí – ve všech 3 režimech se snižuje vázaná voda vlivem karbonatce CSH fází, současně se zvyšuje obsah uhličitanu vápenatého. V přítomnosti kapalné vody (sada 1 a 3) je tento uhličitan ve formě, která se rozkládá při teplotách vyšších než 650°C , jedná se dle XRD analýzy o kalcit a v případě malty M3 o výrazně větší krystaly než bylo pozorováno elektronovým mikroskopem u M3 ref. V režimu 2, kde jsou vzorky umístěny v 1% CO_2 a relativní vlhkosti 65 %, dochází spíše ke krystalizaci jemnozrnějších forem CaCO_3 (vateritu u M3/180/2), které se během termické analýzy rozkládaly pod teplotou 650°C .

Přínosem termické analýzy je možnost stanovení celkového CaCO_3 ve vzorcích, tedy všech modifikací krystalických i amorfních. Velmi se osvědčilo využití hmotnostního spektrometru pro detekci plynů

uvolněných během analýzy, což umožnilo rozlišení mezi procesy dehydratace a dekarbonace, a tím i zpřesnění výsledků. Krystalické modifikace byly určeny metodou rentgenové difrakce, která má v případě hydraulických stavebních pojiv omezení daná amorfními charakterem velké části pojiva. Proto byly vzorky analyzovány i Ramanovou spektrometrií umožňující zmapování rozložení mineralogických fází v pojivu. Díky mapám distribuce polymorfů CaCO₃ u vzorků malty M3 bylo možné sledovat nestejně rozložení vateritu a kalcitu svědčící o nutnosti přítomnosti kapalné vody pro uskutečnění transformace vateritu na kalcit.

Dlouhodobým působením vody a oxidu uhličitého na stavební anorganická pojiva dochází k modifikaci jejich porézního systému. Vzhledem tomu, že při charakterizaci pojiv je nutné postihnout velikosti pórů od jednotek nanometrů až po stovky mikrometrů, byla v této práci použita kombinace metod rtuťové porozimetrie a dusíkové fyzisorpce. Výsledky obou metod jsou uvedeny v Tab. XX.

Tabulka XX: Objem pórů sledovaných malt stanovený metodami MIP a N₂ fyzisorpce po 180 dnech umělého stárnutí.

vzorek	druh pórů	objem pórů (cm ³ /g)				změna oproti ref (%)		
		ref	180_1	180_2	180_3	180_1	180_2	180_3
M1	gel	0,0001	0,0005	0,0003	0,0002	246,0	70,2	53,1
	kap 1	0,0068	0,0065	0,0072	0,0071	-4,6	6,1	5,2
	kap 2	0,0992	0,0914	0,0888	0,0798	-7,9	-10,5	-19,6
	trh	0,0452	0,0436	0,0555	0,0493	-3,5	22,8	9,1
M2	gel	0,0008	0,0007	0,0005	0,0005	-13,4	-36,7	-32,9
	kap 1	0,0112	0,0104	0,0093	0,0110	-7,6	-17,2	-1,7
	kap 2	0,1112	0,1027	0,1115	0,0981	-7,6	0,3	-11,8
	trh	0,0017	0,0019	0,0020	0,0023	11,8	17,6	35,3
M3	gel	0,0005	0,0005	0,0003	0,0006	-0,3	-32,5	13,8
	kap 1	0,0087	0,0192	0,0117	0,0176	121,7	35,5	103,5
	kap 2	0,1105	0,1004	0,1032	0,1056	-9,1	-6,6	-4,4
	trh	0,0035	0,0029	0,0051	0,0046	-17,1	45,7	31,4
M4	gel	0,0005	0,0007	0,0008	0,0005	48,0	83,5	-0,8
	kap 1	0,0139	0,0170	0,0139	0,0133	22,1	-0,3	-4,1
	kap 2	0,0575	0,0490	0,0592	0,0480	-14,8	3,0	-16,5
	trh	0,0012	0,0020	0,0019	0,0017	66,7	58,3	41,7
M5	gel	0,0006	0,0007	0,0005	0,0005	20,6	-16,0	-16,3
	kap 1	0,0120	0,0131	0,0116	0,0136	9,8	-3,4	13,4
	kap 2	0,1540	0,1724	0,1655	0,1515	11,9	7,5	-1,6
	trh	0,0027	0,0023	0,0025	0,0018	-14,8	-7,4	-33,3
M6	gel	0,0007	0,0025	0,0012	0,0011	266,3	72,1	64,0
	kap 1	0,0202	0,0239	0,0226	0,0222	18,1	11,9	10,0
	kap 2	0,0110	0,0181	0,0160	0,0134	64,5	45,5	21,8
	trh	0,0013	0,0015	0,0015	0,0014	15,4	15,4	7,7

gel - velikost pórů 2-5 nm (N₂ fyzisorpce)

kap 1 - velikost pórů 5-150 nm (N₂ fyzisorpce)

kap 2 - velikost pórů 100nm-10 μm (MIP)

trh - velikost pórů 10-100 μm (MIP)

změna modře – nárůst v % referenčního vzorku

změna červeně - pokles v % referenčního vzorku

Seznam použité literatury:

1015-10, ČSN EN. 2000. Zkušební metody malt pro zdivo—Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty. Praha : Český normalizační institut, 2000.

A petrographic study of mortar hydraulicity. **Pavía, S. 2008.** 2008. In Historical mortars conference: characterization, diagnosis, conservation, repair and compatibility.

Allen G.C., Allen J., Elton N.J., Farey M., Holmes S., Livesey P., Radonjic M. 2003. *Hydraulic lime mortar for stone, brick and block masonry.* Shaftesbury : Donhead Publishing Ltd, 2003.

Analysis of mortars by differential thermal analysis. **Ellis, P.R. 1999.** Paisley : Rilem Publications, 1999. Historic Mortars: Characteristics and Tests. stránky 133-147.

Arandigoyen, M., Bicer-Simsir, B., Alvarez, J. I., Lange, D. A. 2006. Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Applied surface science.* 2006, Sv. 252, 20, stránky 7562-7571.

— **2006.** Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Applied surface science.* 2006, Sv. 252, 20, stránky 7562-7571.

Bárta, R. 1961. *Chemie a technologie cementu.* Praha : Nakladatelství ČSAV, 1961.

Black, Leon, et al. 2007. Structural features of C–S–H (I) and its carbonation in air—a Raman spectroscopic study. Part II: carbonated phases 90.3 (2007): 908-917. *Journal of the American Ceramic Society.* 2007, Sv. 90, 3.

Borrelli, E., Laurenzi Tabasso, M. 1996. Which binder for the Egyptian plasters of the pharaohs' monuments? A critical review of archival/bibliographic documents and some new experimental evidences. 1996, stránky 1447-1455.

Carde, C., Francois, R. 1999. Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. *Cement and Concrete Composites.* 1999, Sv. 21, 3.

Centauro, I., Cantisani, E., Grandin, C., Salvini, A., & Vettori, S. 2017. The influence of natural organic materials on the properties of traditional lime-based mortars. *International Journal of Architectural Heritage.* 2017, Sv. 11, 5, stránky 670-684.

Cizer, O. 2009. Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders. *PhD dissertation.* místo neznámé : K.U.Leuven, 2009.

Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., & Van Balen, K. 2012. Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science.* 2012, Sv. 47, 16.

Collepari, M. 2009. *Moderní beton. 1. vyd.* Praha : Betonové stavitelství, 2009.

Cultrone, G., Sebastian, E., Huertas, M. O. 2005. Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. *Cement and concrete research.* 2005, Sv. 35, 12, stránky 2278-2289.

Dolníček, Z. 2005. LABORATORNÍ METODY VÝZKUMU. www.geology.upol.cz. [Online] 2005. http://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzkumu.pdf.

- Drdácký, M., Fratini, F., Frankeová, D., Slížková, Z. 2013.** The Roman mortars used in the construction of the Ponte di Augusto (Narni, Italy)—A comprehensive assessment. *Construction and Building Materials*. 2013, Sv. 38, stránky 1117-1128.
- Drdácký, M., Slížková, Z., Valach, J. 2015.** *Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek*. Praha : ÚTAM AV ČR, 2015. stránky 320-329.
- Dunster, A. M. 1989.** An Investigation of the Carbonation of Cement Paste Using Trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*. 1989, Sv. 2, 7, stránky 99-106.
- Elsen, J. 2006.** Microscopy of historic mortars—a review. *Cement and Concrete Research* 36(8). 2006, stránky 1416–1424.
- Fára, P. 2003.** *Sanace vlhkého zdiva*. Praha : STOP, 2003.
- Frías, M., Cabrera, J. 2001.** Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 C. *Cement and concrete research*. 2001, Sv. 31, 4, stránky 519-527.
- **2000.** Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 30, 2000, stránky 561-569.
- Gameiro, A., Silva, A. S., Veiga, R., Velosa, A. 2012.** Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica acta*. 2012, Sv. 535, stránky 36-41.
- Grilo, J., Faria, P., Veiga, R., Silva, A. S., Silva, V., Velosa A. 2014.** New natural hydraulic lime mortars—physical and microstructural properties in different curing conditions. *Construction and Building Materials*. 2014, Sv. 54, stránky 378-384.
- Groot, C. 2016.** Repair mortars for historic masonry; Effects of the binder choice on durability. *Heron*. 2016, Sv. 61, 1, stránky 33-56.
- Haga, K., et al. 2005.** Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2005, Sv. 35, 9.
- High-performance repair mortars for application in severe weathering environments: frost resistance assessment.* **Křivánková, D., Nunes, C. L., Slížková, Z., Frankeová, D., Niedoba, K. 2019.** Cham : Springer, 2019. Historic Mortars. stránky 155-168.
- Hošek, J., Losos, L. 2007.** *Historické omítky*. Praha : Grada Publishing, a.s., 2007.
- http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html. [Online]
- Hughes, J., Válek, J. 2003.** *Mortars in historic buildings*. Edinburgh : Historic Scotland, 2003.
- Hydraulicity in Ancient Mortars: its origin and alteration phenomena under the microscope.* **Weber, J., Baragona, A., Pintér, F., Gosselin, Ch. 2015.** Delft : autor neznámý, 2015. 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. Sv. uuid:0197b147-8b5a-476d-a79e-721759b43ab0.
- Hydraulicity in historic lime mortars: a review.* **Elsen, J., Van Balen, K., Mertens, G. 2012.** Dordrecht. : Springer, 2012. Historic Mortars.
- Characteristics of mortars from ancient bridges.* **Frankeová, D., Slížková, Z., Drdácký, M. 2012.** místo neznámé : Springer Netherlands, 2012. Historic Mortars.

- Chen, J.J., Thomas, J. J., Jennings, H. M. 2006.** Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2006, Sv. 36, 5.
- Chromá, M. 2012.** Studium a modelování karbonatace betonu. Brno : VUT Brno, 2012.
- icomos.cz. *icomos.cz*. [Online] [Citace:] <http://www.icomos.cz/images/dokumenty/benatska-charta.pdf>.
- Identifikace historických materiálů zkoušením malých vzorků. Drdácký, M., Slížková, Z., Frankeová, D. 2009.* Brno : FS VUT, 2009.
- Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study. Cardoso, D., Gameiro, A., Santos Silva, A., Faria, P., Vieira, R., Veiga, R., Velosa, A. 2013.* Glasgow : autor neznámý, 2013.
- Jain J., Neithalath N. 2009.** Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. *Cement and Concrete Composites*. 2009, Sv. 31, 3.
- Jirásek, J., Vavro, M. 2008.** *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. : autor neznámý, 2008.
- Kalina, P. 2009.** *Benedikt Ried a počátky záalpské renesance* . Praha : Academia, 2009.
- Kamali S., Moranville M., Leclercq S. 2008.** Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. *Cement and Concrete Research*. 2008, Sv. 38, 4.
- Keppert, M. 2016.** Distribuce velikosti pórů ve stavebních materiálech - charakterizace a význam. Pore size distribution of building materials - characterisation and importance. Praha : České vysoké učení technické, 2016.
- Kingery, WD., Vandiver, PB., Prickett, M. 1988.** The Beginnings of Pyrotechnology, Part II: Production and Use of Lime and Gypsum Plaster in the Pre-Pottery Neolithic Near East. 1988, stránky 219-243.
- Kitamura, M. 2001.** Crystallization and transformation mechanism of calcium carbonate polymorphs and the effect of magnesium ion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, Sv. 236, 2.
- Kotlík, P., Doubravová, K.** Koroze a degradace stavebních materiálů. *old.vscht.cz* . [Online] http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_4.pdf.
- Lanas, J., Alvarez-Galindo, J. I. 2003.** Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior. *Cement and concrete research*. 2003, Sv. 33, 11, stránky 1867-1876.
- Láník J., Cikrt M. 2001.** *Dvě tisíciletí vápenictví a cementářství v českých zemích* . Praha : Svaz výrobců cementu a vápna Čech, Moravy a Slezska, 2001.
- Lawrence, R. M., Mays, T. J., Rigby, S. P., Walker, P., D'Ayala, D. 2007.** Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars. *Cement and concrete research*. 2007, Sv. 37, 7, stránky 1059-1069.
- Lubelli, B., Nijland, T.G., van Hees, R.P.J. 2011.** Self-healing of lime based mortars:microscopy observations on case studies. *Heron*. 2011, Sv. 56.

- Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J. V., Domingo, C., Fortes, C., Blanco-Varela, M. T. 2003.** Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cement and Concrete Research*. 2003, Sv. 33, 12, stránky 2063-2068.
- Maříková-Kubková, J. 2015.** Přínos archeologie k poznání raně středověkých vápenných technologií. [autor knihy] J. et al. Válek. *Vápenné technologie historických staveb*. Praha : NTM, 2015, stránky 43-53.
- 2019.** masaryk.info. *Masarykovo muzeum v Hodoníně*. [Online] 2019. <http://www.masaryk.info/slovanske-hradiste-mikulcice/>.
- Matoušek, M., Drochytka, R. 1998.** *Atmosferická koroze betonů*. Praha : IKAS, 1998.
- Matsushita, F., Aono, Y., Shibata, S. 2004.** Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material. *Cement and Concrete Research*. 2004, Sv. 34, 7.
- Middendorf, B. et al. 2005.** RILEM TC 167-COM: 'Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair'. *Materials and Structures* 38. 10 2005, stránky 761-769.
- Morandea, A., Thiery, M., Dangla, P. 2014.** Investigation of the carbonation mechanism of CH and CSH in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*. 2014, Sv. 56, stránky 153-170.
- Morgan, M. H. 1960.** *Vitruvius. De Architectura translated by MH Morgan (Vitruvius: The Ten Books on Architecture)*. New York : autor neznámý, 1960.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Anagnostopoulou, S. 2005.** Composite materials in ancient structures. *Cement and Concrete Composites* 27(2). 2005, stránky 295-300.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K. 1995.** Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta*. 1995, stránky 779-795.
- Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., Shekarchi, M. 2012.** An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*. 2012, Sv. 35, stránky 1023-1033.
- Niedoba, K., Slížková, Z., Frankeová, D., Nunes, C., andejsek, I. 2017.** Modifying the consolidation depth of nanolime on Maastricht limestone. *Construction & Building Materials*. 2017, stránky 133: 51-56.
- Oates, J. A. 1998.** *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*. Weinheim : John Wiley & Sons., 1998.
- Ogino, T., Suzuki, T., Sawada, K. 1987.** The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987, Sv. 51, 10.
- Oleson, J. P., Bottalico, L., Brandon, C., Cucitore, R., Gotti, E., Hohlfelder, R. L. 2006.** Reproducing a Roman maritime structure with Vitruvian pozzolanic concrete. *Journal of Roman Archaeology*. 2006, stránky 29-52.
- Pechoušek, J. 2010.** Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. *Portál moderní fyziky*. [Online] 2010. <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>.

Petrografické rozbory malt, jejich relativní datování podle stupně degradace pojiva. **Gregerová, M. 1999.** 1999, Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezku, stránky 149-152.

Promentilla, M. A. B., Sugiyama, T. 2010. X-ray microtomography of mortars exposed to freezing-thawing action. *Journal of Advanced Concrete Technology.* 2010, Sv. 8, 2, stránky 97-111.

Příkryl, R., Novotná, M., Weishauptová, Z., Šťastná, A. 2009. Materiály původního výplňového zdiva Karlova mostu a jejich stavba . *Průzkumy památek.* 2009, Sv. 16, 1.

Pytlík, P. 2000. *Technologie betonu.* Brno : VUT Brno, 2000.

Replication of historic mortars using six different quicklimes. **Válek, J., van Halem, E., Viani, A., Skružná, O. 2016.** Thessaloniki : autor neznámý, 2016. Proceedings of 4th Historic Mortars Conference HMC2016.

Richardson, I. G. 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research.* 2008, Sv. 38, 2, stránky 137-158.

Rilem, T. C. 25-PEM. 1980. Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. *Materials and Structures.* 1980, Sv. 13, 75, stránky 175-253.

Románský cement - téměř zapomenutý historický stavební materiál. **Weber, J. 2011.** Praha : STOP, 2011. Románský cement - historie, vlastnosti a možnosti použití. stránky 6-9.

Rovnaníková, P. 2002. *Omítky.* Praha : STOP, 2002.

Rozbory omítek. **Vaněček, I., Bláha, J. 1996.** 1996, Možnosti a vypovídající schopnost analýzy historických omítek, str. STOP.

Schueremans, L. 2011. Characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: Research and practice. *Construction and Building Materials 25(12).* 2011, stránky 4338–4350.

Siddique, R., Klaus, J. 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science.* 2009, Sv. 43, 3-4, stránky 392-400.

Silva, A. S., Gameiro, A., Grilo, J., Veiga, R., Velosa, A. 2014. Long-term behavior of lime–metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. *Applied Clay Science.* 2014, Sv. 88, stránky 49-55.

Slížková, Z., Drdáček, M., Frankeová, D. 2009. Identifikace historických materiálů. 2009, stránky 283-294.

Slížková, Z., Frankeová, D., Tišlová, R. 2016. Metodika pro určení rozhodných materiálových charakteristik historických materiálů pro plánování restaurátorského zásahu. Praha : MK ČR, 2016.

Stefanidou, M. 2010. Methods for porosity measurement in lime-based mortars. *Construction and Building Materials.* 2010, Sv. 24, 12, stránky 2572-2578.

Svoboda, L. et al. 2005. *Stavební hmoty.* Bratislava : Jaga group, 2005.

Šauman, Z. 1971. Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research.* 1971, Sv. 1, 6.

- Šavija, B., Luković, M., 2016.** Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*. 2016, Sv. 117.
- Ševčík, R., Máčová, P., Sotiriadis, K., Pérez-Estébanez, M., Viani, A., Šašek, P. 2016.** Micro-Raman spectroscopy investigation of the carbonation reaction in a lime paste produced with a traditional technology. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2016, Sv. 47, 12, stránky 1452-1457.
- Ševčík, R., Pérez-Estébanez, M., Viani, A., Šašek, P., Máčová, P. 2015.** Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives. *Powder Technology*. 2015, Sv. 284.
- Tai, C. Y., Chen, F. B. 1998.** Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE Journal*. 1998, Sv. 44, 8.
- Taylor, H.F.W. 1997.** *Cement chemistry*. London : Thomas Telford Publishing, 1997.
- Technologie stavby klenutí oblouků středověkých kamenných říčních mostů v Čechách. Cihla, M., et al. 2014.* Roudnice nad Labem : autor neznámý, 2014. Svorník. Sv. 12.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G. 2007.** Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*. 2007, Sv. 37, 7.
- Thomson, M., Lindqvist, J. E., Elsen, J., Groot, C. J. W. P. 2004.** 2.5 Porosity of mortars. *Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair-Final Report of RILEM TC 167-COM*. 2004. stránky 77-106.
- Tišlová, R. 2009.** *Hydration of natural cements*. místo neznámé : Tribun EU, 2009.
- Tišlová, R., Slížková, Z., Novotná, A., Frankeová, D., Kuneš, P., Ďoubal, J. 2016.** Metodika pro určení mezí a intervalů významných materiálových charakteristik opravných materiálů a technologií pro kompatibilní zásah. 2016.
- Vaječné proteiny v maltě Karlova mostu. Kučková, Š., Hynek, R., Koník, P., Kodíček, M. 2009.* 5, místo neznámé : Vesmír, 2009, Sv. 88.
- Válek, J. 2015.** *Vápenné technologie historických staveb*. Praha : Ústav teoretické a aplikované mechaniky AVČR, 2015.
- Válek, J., Matas, T., Jiroušek, J., Machová, D., Petrářnová, V., & Frankeová, D. 2013.** Posouzení vlastností kusového vápna páleného v „tradiční“ vápenné peci. *Keramický zpravodaj*. 2013, Sv. 29, 6.
- Van Balen, K., Van Gemert, D. 1994.** Modelling lime mortar carbonation. *Materials and structures*. 1994, Sv. 27, 7, stránky 393-398.
- Vejmelková, E., Pernicová, R., Sovják, R., Černý, R. 2009.** Properties of innovative renders on a lime basis for the renovation of historical buildings. *Structural studies, repairs and maintenance of heritage architecture XI*. místo neznámé : WIT Press, 2009, stránky 221-229.
- Velosa, A. L., Cachim, P. B. 2009.** Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions. *Construction and Building Materials*. 2009, Sv. 23, 5, stránky 2107-2111.

Villain, G., Thiery, M., Platret, G. 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*. 2007, Sv. 37, 8.

Vitruvius, M. 1953. *Deset knih o architektuře*. Praha : SNKLHU, 1953.

Wu, B., Ye, G. 2017. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. *Construction and Building Materials*. 2017, Sv. 145, stránky 52-61.