

Primljen / Received: 24.1.2020.

Ispravljen / Corrected: 31.5.2020.

Prihvaćen / Accepted: 5.10.2020.

Dostupno online / Available online: 10.12.2020.

Mikrostrukturalna svojstva mortova koji se pripremaju od mješavine živog vapna

Autori:



Dr.sc. **Kerem Şerifaki**, dipl.ing.građ.
Institut za tehnologiju Izmir, Turska
Zavod za arhitektonsku obnovu
keremserifaki@iyte.edu.tr



Doc.dr.sc. **Elif Uğurlu Sağın**, dipl.ing.građ.
Institut za tehnologiju Izmir, Turska
Zavod za arhitektonsku obnovu
elifugurlu@iyte.edu.tr
Autor za korespondenciju



Prof.dr.sc. **Hasan Böke**, dipl.ing.građ.
Institut za tehnologiju Izmir, Turska
Zavod za arhitektonsku obnovu
hasanboke@iyte.edu.tr

Izvorni znanstveni rad

Kerem Şerifaki, Elif Uğurlu Sağın, Hasan Böke

Mikrostrukturalna svojstva mortova koji se pripremaju od mješavine živog vapna

U radu su, na temelju mikrostrukturnih svojstava morta koji se priprema od vapna dvaju različitih mramora, te dva vapnenca utvrđen učinak vapna na hidraulična, mikrostrukturna i mehanička svojstva morta. Rezultati analize materijala pretražnim elektronskim mikroskopom i elementne analize (SEM-EDS), analize rendgenske difrakcije (XRD) i termogravimetrijske analize (TGA) pokazali su poroznu mikrostrukturu morta i spužvastu teksturu kristala kalcita kao indikatore metode mješavine živog vapna. Istraživanje je pokazalo da svojstva vapnenca koji se koristi u proizvodnji vapna, kao i metoda pripreme, izravno utječu na hidraulična, mehanička i mikrostrukturna svojstva morta.

Ključne riječi:

mramor, vapnenac, vapno, mort, živo vapno, mikrostruktura, SEM-EDS

Original scientific paper

Kerem Şerifaki, Elif Uğurlu Sağın, Hasan Böke

Microstructural characteristics of mortars prepared by hot lime mix

The effect of lime characteristics and hot lime mix method on hydraulic, microstructural and mechanical properties of mortars is determined by producing mortars from quicklimes of two different marbles and two limestones. Results of SEM-EDS, XRD and TGA analyses reveal that the porous microstructure of mortars and spongy texture of calcite crystals are the indicators of the hot lime mix method. This study shows that characteristics of limestones used for the production of limes, as well as the preparation method, directly affect hydraulic, mechanical and microstructural properties of mortars.

Key words:

marble, limestone, lime, mortar, hot lime, microstructure, SEM-EDS

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

Kerem Şerifaki, Elif Uğurlu Sağın, Hasan Böke

Mikrostrukturelle Eigenschaften von Mörteln, die aus einer Branntkalkmischung hergestellt wurden

Basierend auf den mikrostrukturellen Eigenschaften des Mörtels, der aus dem Kalk zweier verschiedener Marmorarten und zwei Kalksteinen hergestellt wurde, wurde die Wirkung von Kalk auf die hydraulischen, mikrostrukturellen und mechanischen Eigenschaften des Mörtels bestimmt. Die Ergebnisse der Materialelektronenmikroskopie und Elementaranalyse (SEM-EDS), Röntgenbeugung (XRD) und thermogravimetrischen Analyse (TGA) zeigten eine poröse Mikrostruktur des Mörtels und eine schwammige Calcit-Kristallstruktur als Indikatoren für die Branntkalkmischungsmethode. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Eigenschaften von Kalkstein, der bei der Kalkherstellung verwendet wird, sowie die Herstellungsmethode die hydraulischen, mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von Mörtel direkt beeinflussen.

Schlüsselwörter:

Marmor, Kalkstein, Kalk, Mörtel, Branntkalk, Mikrostruktur, SEM-EDS

1. Uvod

Vapno se tradicionalno koristi kao materijal u građevinskim radovima više od tri tisuće godina [1]. Proizvodi se tako da se zagrije vapnenačko kamenje kako bi se kalcijev karbonat pretvorio u kalcijev oksid (živo vapno), a zatim se živo vapno gasi vodom [1, 2]. Različite vrste izvora vapnenca, mramorni elementi strukture i mramorne skulpture koristile su se u antici kao sirovine u proizvodnji vapna [3]. Prema njihovom kemijskom sastavu i procesu očvršćivanja, vapno se može klasificirati u dva osnovna tipa: nehidraulično i hidraulično [4-6]. Nehidraulična vapna sastoje se uglavnom od kalcijevog oksida i magnezijevog oksida u različitim omjerima. Oni očvršćuju preko reakcije karbonatizacije putem apsorpcije CO₂ iz zraka. Tijekom reakcije, CO₂ reagira s vapnom i proizvodi kalcijev karbonat. Reakcija počinje na površini uzorka vapna i napreduje do unutrašnjosti. Stupanj reakcije karbonatizacije uglavnom ovisi o koncentraciji CO₂, relativnoj vlažnosti i temperaturi zraka te vlažnosti količine vapna [7, 8]. Visoka koncentracija CO₂ i ambijentalna relativna vlažnost ubrzavaju stupanj karbonatizacije vapna.

Prirodna hidraulična vapna sadrže CaO, MgO i aktivne smjese kalcijevih silikata i aluminata koji se stvaraju tijekom pečenja vapnenaca koji sadrže nečistoće poput glinice, željeza i zemlje kremenjače [1, 5, 9]. Ove smjese omogućuju vapnu vezivanje i očvršćivanje u prisutnosti vode koja predstavlja hidraulično svojstvo. Hidraulično vapno se stoga koristi u mortovima vodenih konstrukcija poput mostova, sustava odvoda, cisterni, temelja, itd. [10].

Vapneni mort tradicionalno se koristio uporabom gašenog vapna ili živog vapna kao vezivnog materijala te nekoliko vrsta agregata različitih svojstava. Metoda proizvodnje u kojoj se živo vapno koristilo zove se "mješavina živog vapna" [11, 12]. Mješavina živog vapna miješa se s agregatima, a voda se poslije postupno dodaje toj mješavini sve dok se ne postigne prikladna obradivost [13]. Tijekom tog procesa postiže se bolja povezanost između vapna i agregata kao posljedica ispuštene topline i bubrenja vapna. Bolja mehanička svojstva postižu se poboljšanom povezanosti vapna i agregata te manjom količinom vode u mješavini živog vapna [11, 13].

Istraživanja koja se tiču tradicionalne proizvodnje morta uglavnom se fokusiraju na učinke koje ima omjer vapna i agregata, vrsta agregata, vrijeme očvršćivanja karbonatizacijom, mehanička čvrstoća, fizička i mikrostrukturna svojstva, te mineraloški i kemijski sastav vapnenih mortova koji se proizvode u laboratorijskim uvjetima [13-19]. Ipak, učinci metoda proizvodnje i dugoročni učinci koje vrste vapna imaju na svojstva morta uglavnom su odbačeni, iako su iznimno važni u primjeni tijekom zaštite povijesnih zgrada.

Cilj je ovog rada utvrditi učinke svojstava vapna na hidraulična, mikrostrukturna i mehanička svojstva morta koji se priprema smjesom živog vapna i agregata (mješavina živog vapna). Također, cilj je odrediti mikrostrukturne promjene pri miješanju živog vapna. Ovaj rad istražuje kemijska, mineraloška i mikrostrukturna svojstva vapna dobivenog iz mramora i

vapnenaca, te njihove učinke na mort. Rezultati tog istraživanja mogu jednako tako poslužiti kao vodič pri izboru vapnenaca koji se trebaju koristiti u proizvodnji miješanog morta tijekom zaštite povijesnih zgrada.

2. Eksperimentalne metode

Eksperimentalna istraživanja mogu se podijeliti na dva dijela. Početni se dio sastoji od izbora mramornih i vapnenačkih uzoraka te proizvodnji vapna od tih uzoraka. U tom dijelu određena su mikrostrukturna svojstva, kemijski i mineraloški sastav nekalcitnog, kalcitnog, gašenog i karbonatnog materijala. Drugi je dio priprema uzoraka morta uporabom vapna proizvedenog u prvom dijelu, i to kao vezivnog materijala s vapnenačkim agregatima. Utvrđeni su jednoosna tlačna čvrstoća i mineraloški sastav pripremljenog vapnenog morta starog 3, 6, 12 i 140 mjeseci.

2.1. Izbor mramornih i vapnenačkih uzoraka i njihova kalcinacija, gašenje i karbonatizacija

Dvije vrste mramora s otoka Marmara i iz provincije Muğla (Turska) i dvije vrste vapnenaca s velikim i malim udjelom silicija iz Urle/Izmira (Turska) odabrane su kao sirovine za proizvodnju vapna. Temperature kalcinacije odabranih mramora i vapnenaca određene su termogravimetrijskom analizom (TGA) uporabom Perkin Elmer-Diamond TG/DTA u statičnoj atmosferi dušika na temperaturi od 25 do 1000°C, 10°C/min. Na temelju rezultata termogravimetrijske analize, zdrobljeni uzorci mramora i vapnenaca, čija veličina čestica iznosi između 0,250 do 0,125 mm peku se 12 sati u visokoj peći pri temperaturi od 850°C, te se drže u eksikatoru dok ne postignu sobnu temperaturu. Vapno se proizvelo gašenjem pečenih proizvoda (živog vapna) uz pomoć destilirane vode u staklenoj čaši. Kako bi se proizvelo vapno, omjer vode prema živom vapnu bio je gotovo četiri [20]. Nakon gašenja, vapnena smjesa se raširila po unutrašnjosti staklene čaše i držala se u sobnim uvjetima mjesec dana radi karbonatizacije. Zatim su se karbonatni uzorci sušili u laboratorijskoj pećnici 24 sata na 40°C. Mineraloški sastav nekalcitnih, kalcitnih, gašenih i karbonatnih uzoraka utvrđuje se analizom rendgenske difrakcije (XRD - Philips X-Pert Pro X-ray diffractometer) koristeći CuK α između 5-60 2 θ s 1,6°/min skenom i upravlja na 40 kV i 40 mA. Njihova mikrostrukturna svojstva i kemijski sastav određeni su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS) (Philips XL 30S FEG), korištenjem različitih povećanja. Kemijski sastavi karbonatnih uzoraka također su se koristili kako bi se utvrdila hidraulična svojstva izračunom indeksa hidrauličnosti (H.I.) i indeksa cementacije (C.I.) prema Boynton izrazima (1) i (2) [21]:

$$H.I. = (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2) / (\%CaO + \%MgO) \quad (1)$$

$$C.I. = (2.8 \%SiO_2 + 1.1 \%Al_2O_3 + 0.7 \%Fe_2O_3) / (\%CaO + 1.4 \%MgO) \quad (2)$$

2.2. Priprema vapnenog morta metodom mješavine živog vapna i određivanje njihovih mikrostrukturnih i mehaničkih svojstava

Mortovi se pripremaju metodom "mješavine živog vapna" i to uporabom živog vapna i agregata mramora, s tim da je omjer veziva i agregata 1:3 mase.

Homogena mješavina i čvrsto vezivanje između vezivnog materijala i agregata kao posljedice "mješavine živog vapna" glavni su razlog uporabe živog vapna [11, 13]. Razlog odabira mramornih agregata je taj što oni ne reagiraju s vapnom i imaju isti kemijski sastav kao i karbonatno vapno. Stoga mora biti zanemariiv učinak svojstava agregata na pripremljeni mort, a određeni su učinci drugih vrsta vapna na svojstva morta. Odabire se veličina čestica agregata 1000-2000, 500-1000, 250-500 μm , te koriste jednake količine za svaku veličinu čestica agregata. Mortovi su se priredivali miješanjem uz pomoć stroja za miješanje marke Kitchenaid®. Odabran je omjer vode i živog vapna 4:1, što je veći omjer u usporedbi s vodom koja je bila potrebna za gašenje živog vapna, a s ciljem kako bi se postigla obradivost morta [20]. Mješavine morta izlijevane su u cilindrične PVC kalupe promjera 4,5 cm i visine 5 cm. Nakon 48 sati one bi se vadile iz kalupa te bi bile spremne nakon što su provele 28 dana u eksikatoru pri 100 % relativne vlažnosti. Nakon tog razdoblja, uzorci se drže u laboratoriju kako bi došlo do reakcije karbonatizacije vapna u trajanju od 140 mjeseci. Priprema i skladištenje mortova povećani su u skladu s normama ASTM C109 [22] i ASTM C593 [23].

Određene su vrijednosti tlačne čvrstoće mortova starih 3, 6, 12 i 140 mjeseci pomoću preše (Shimadizu AG-1 Mechanical Test Instrument) s najvećom silom od 15 kN i pri brzini od 1 mm/min. Testovi su provedeni na tri paralelna uzorka za svaku vrstu morta u navedenim razdobljima. Jedina je iznimka bio test uzorka morta starog 140 mjeseci pripremljenog od bijelog vapnenca. Naime, taj se test nije mogao provesti jer je mort propao u dugom ekperimentalnom procesu. Rezultati testa prikazani su i evidentirani u programu instrumenta za ispitivanje mehaničkog svojstva.

Hidraulična svojstva morta određena su toplinskom analizom provedenom na jednom gramu uzorka u prahu uz pomoć peći visoke temperature. Tijekom analize, mjereni su gubici mase u rasponu između temperatura 200 do 600 °C i 600 do 900 °C uporabom precizne vage osjetljive na 0,0001 gram. Termogravimetrijska analiza nije bila poželjni oblik određivanja hidrauličnih svojstava, jer vrlo mala količina uzoraka (~1 mg) koja je potrebna za tu analizu nije reprezentativna za mort.

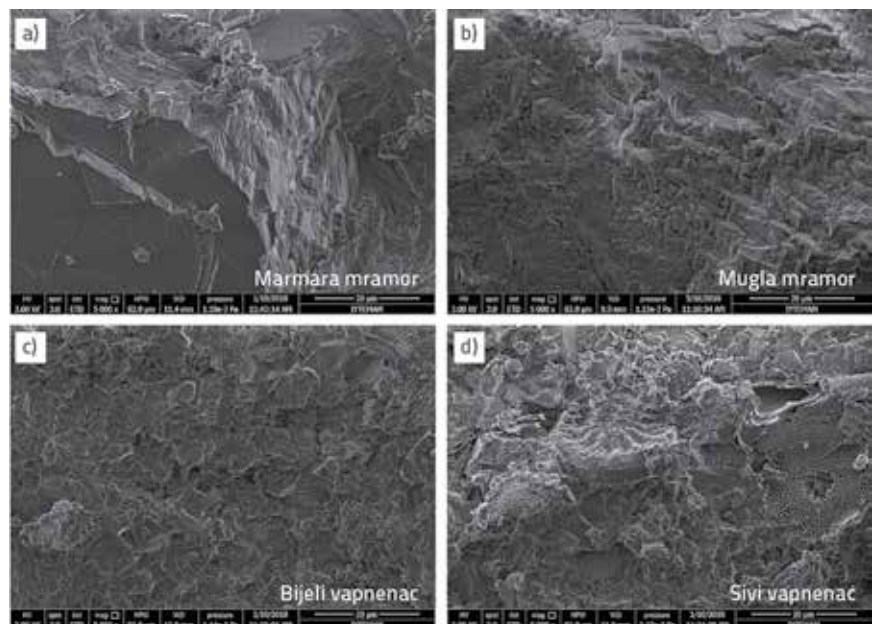
XRD uzorci vapnenog morta uzeti nakon mehaničkog ispitivanja koristili su se kako bi se uspostavio odnos između njihovih stupnjeva karbonatizacije. Visinski omjeri vrhunca intenzivne difrakcije između CaCO_3 (29,4 2 θ) i Ca(OH)_2 (34,0 2 θ) usporedili su se s ciljem semikvantitativne procjene karbonatizacije morta za određena razdoblja.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Svojstva nekalcitnog, kalcitnog, gašenog i karbonatnog vapna proizvedenog od izabranih mramora i vapnenaca

Vapno se proizvodi od četiri različita mramora i vapnenaca te se koristi u pripremi morta metodom mješavine živog vapna. Mikrostruktura, mineraloška i kemijska svojstva mramora i vapnenaca, kao i živog, gašenog i karbonatnog vapna, određena su SEM-EDS analizom te analizom rendgenske difrakcije i termogravimetrijske analize. SEM analizom uočena su mikrostruktura svojstva mramora i vapnenaca. Rezultati analize pokazali su da su Marmara i Mugla mramori (slike 1.a i 1.b) bili sastavljeni uglavnom od krupnozrnatih (800 μm do 3,5 mm) kristala kalcita, a sitnozrnati (~ <15 μm) kristali kalcita bili su važan sastavni dio bijelog i sivog vapnenca (slike 1.c i 1.d). U odnosu na bijeli vapnenac, sivi vapnenac sadrži velike količine kremenjašica čiji sastav čine skeletne ljuštore koje potječu iz brojnih vrsta jednočelijskih algi (slika 1.d) [24].

SEM-EDS analiza kemijskog sastava pokazala je da se sav mramor i vapnenac većinom sastoji od CaO. Osim toga, Mugla mramor ima puno veći udio MgO u odnosu na Marmara mramor, baš kao što sivi vapnenac ima puno veći udio SiO_2 u odnosu na bijeli vapnenac (tablica 1.). Razlog velikog udjela SiO_2 u sivom vapnencu može biti prisutnost kremenjašica.



Slika 1. Krupnozrnati kristali kalcita mramora (a, b) i sitnozrnati kristali kalcita vapnenca (c, d)

Tablica 1. Glavni oksidni sastav mramora i vapnenaca

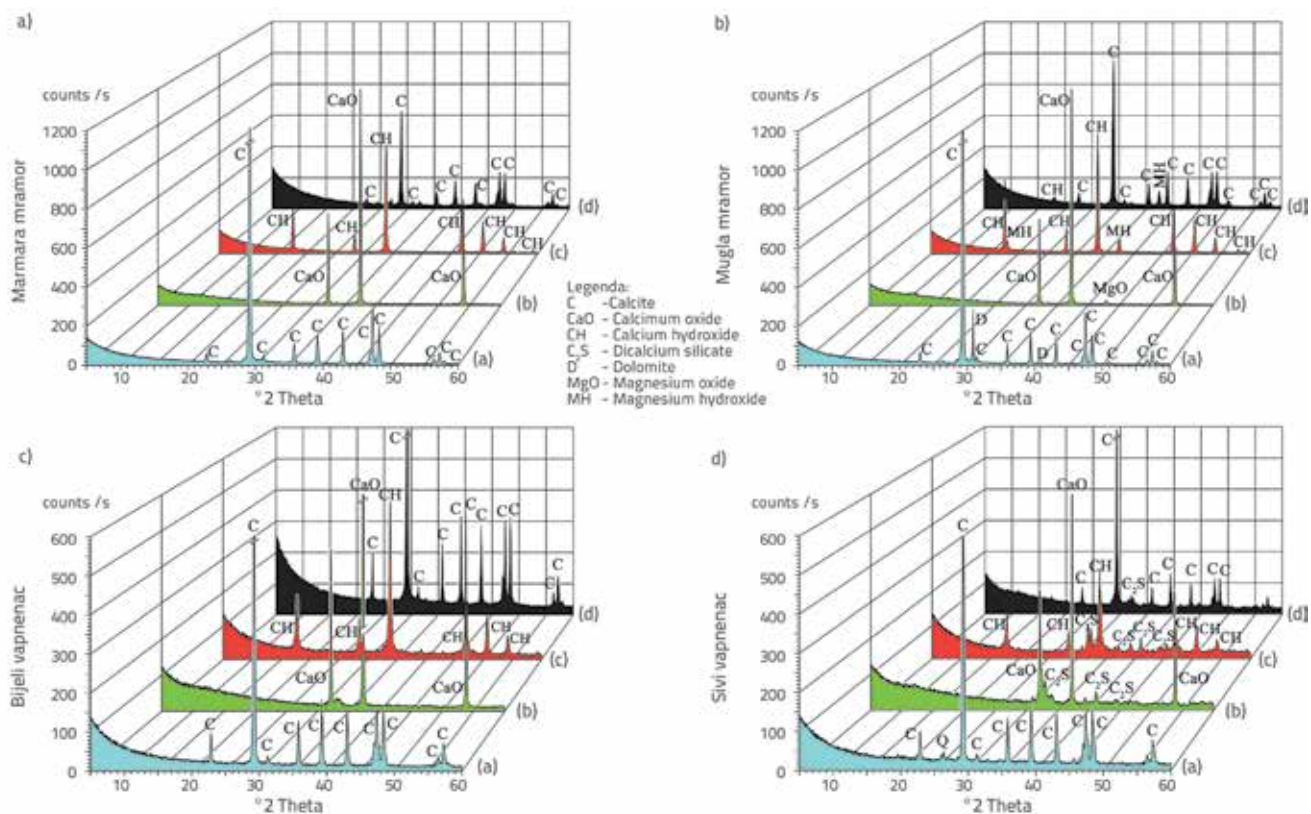
Uzorci	Glavni oksidi [%]							
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Marmara mramor	96,7 ±0,2	2,3 ±1,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mugla mramor	81,6 ±0,4	10,1 ±0,7	2,4 ±0,4	2,2 ±0,4	0,8 ±0,8	0,2 ±0,3	2,2 ±0,5	0,5 ±0,3
Bijeli vapnenac	84,4 ±2,5	2,8 ±0,6	5,2 ±0,6	2,6 ±0,4	2,4 ±0,7	0,5 ±0,3	1,5 ±0,9	0,6 ±0,1
Sivi vapnenac	58,6 ±0,8	2,8 ±0,3	26,5 ±3,5	6,6 ±0,0	2,7 ±0,7	0,5 ±0,4	1,2 ±0,6	1,1 ±0,1

ND - nije uočeno (eng. *Not detected* - ND)

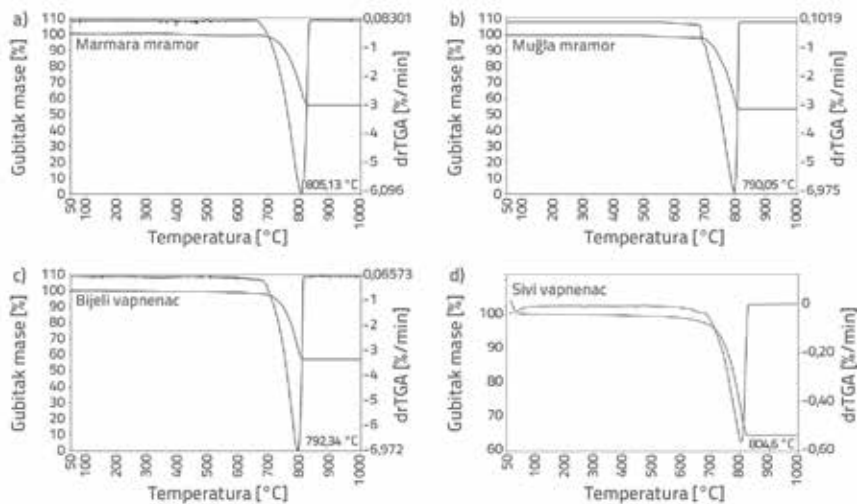
Analize rendgenske difrakcije pokazale su da je kalcit glavni mineralni sastojak za sve uzorke vapnenaca i mramora (slika 2.). Ostali uočeni minerali su dolomiti Mugla mramora, te u slučaju sivog vapnenca, i amorfni silikatni minerali koji potječu od zemlje kremenjašice.

Termogravimetrijskom analizom ustanovljeno je da kalcinacija mramora (slike 3.a i 3.b) i vapnenaca (slike 3.c i 3.d) počinje na 670 °C i završava na 836 °C. Na temelju tih rezultata, uzorci mramora i vapnenca kalciniraju se na 850°C kako bi stvorili živo vapno potrebno za pripremu žbuke. XRD difraktogrami živog vapna

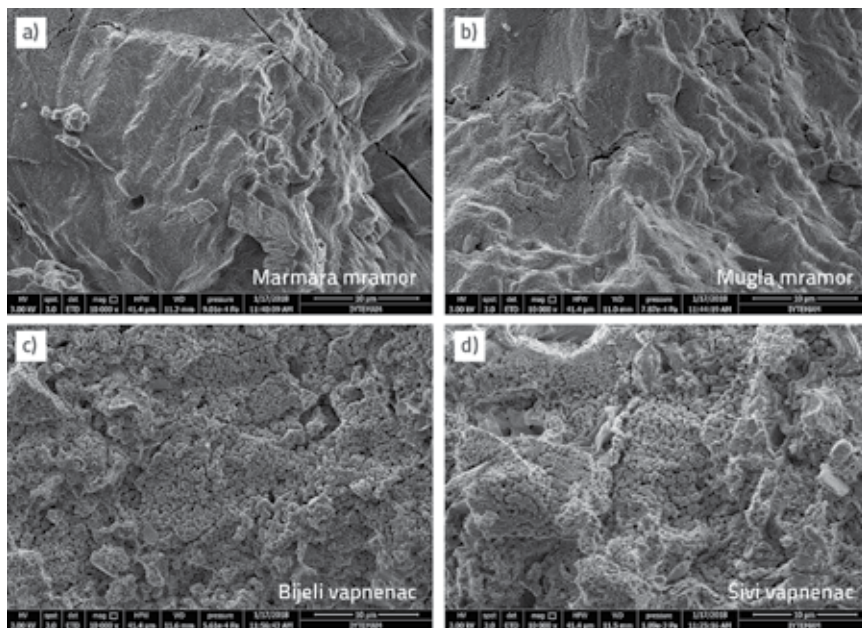
pokazali su da je kalcijev oksid bio glavni mineral svih uzoraka (tablica 2.). Osim kalcijevog oksida, uočeni su i magnezijev oksid zbog magnezijevog karbonata kod Mugla mramora i dikalcijev silikat (Ca₂SiO₄) zbog reakcije kremenjašica s CaO kod sivog vapnenca. Taj rezultat potvrđuje da je moguće stvoriti hidraulično vapno iz vapnenca koje sadržava kremenjašice pri relativno niskoj temperaturi [25]. Mikrostrukturna karakterizacija kalciniranog mramora i vapnenca pokazala je da živo vapno stvoreno na toj temperaturi uglavnom ima nanoporoznu strukturu (veličina pore < 1µm) zato što je ugljični dioksid odstranjen s minerala



Slika 2. Uzorci rendgenske difrakcije vapna proizvedenog od mramora i vapnenaca: a) nekalcitnog, b) kalcitnog, c) gašenog, d) karbonatnog



Slika 3. TGA i drTGA grafički prikaz: a) Marmara mramor; b) Muğla mramor; c) bijeli vapnenac; d) sivi vapnenac



Slika 4. Porozne strukture živog vapna kod: a) Marmara mramora; b) Muğla mramora; c) bijelog vapnenca; d) sivog vapnenca

kalcita (slika 4.). Porozna struktura može dovesti do toga da kristali kalcijevog oksida bolje reaguju s vodom [26]. Kod sivog vapnenca, osim nanoporoznih minerala kalcijevog oksida, uočeno je stvaranje kalcijevih silikata kao posljedica reakcije kremenjašica i kalcijevog oksida, prema izrazu (3), slika 4.d.

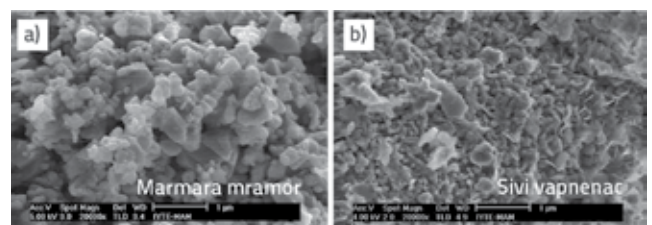


Nakon toga, kalcinirani mramori i vapnenci su se gasili destiliranom vodom i sušili u eksikatoru. Mineraloški sastav gašenog vapna koji je određen analizom rendgenske difrakcije, pokazao je da je portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bio glavni mineral u

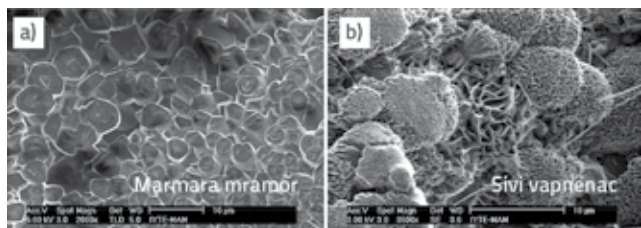
svim uzorcima (slika 2.). Na obrascima analize rendgenske difrakcije (slika 2.d) proučavani su, osim portlandita, i magnezijev hidroksid u slučaju uzoraka Muğla mramora (slika 2.b) i dikalcijevog silikata u slučaju uzoraka sivog vapnenca. SEM slike pokazale su da je gašeno vapno Marmara i Muğla mramora imalo mikrokristalnu strukturu koja se uglavnom sastojala od kristala portlandita koji stvaraju mrežu zrnaca nepravilnog oblika i prosječne veličine u doseg submikrometra (slika 5.a). S druge strane, gašeno vapno bijelog i sivog vapnenca sastojalo se od nakupine vrlo čistih čestica koje su promjera manjeg od 1 µm u amorfnoj obliku. Štoviše, u gašenom sivom vapnencu bile su prisutne teksture dijatomeje oštećene s vremenom zbog stvaranja kalcijevog silikata (slika 5.b).

Mineraloška, hidraulična i mikrostrukturalna svojstva karbonatnog vapna ispitana su na uzorcima starim mjesec dana. Mineral kalcita uočen je za sve uzorke karbonatnog vapna na XRD difraktogramima (slika 2.). Ipak, vrhovi kalcijevog silikata proučavani u sivom vapnencu nestali su nakon karbonatizacije vapna (slika 2.d). To se može objasniti stvaranjem amornih hidrata kalcijevog silikata koji se ne može odrediti analizom rendgenske difrakcije tijekom karbonatizacije [9]. SEM-EDS analiza pokazala je da karbonizirano vapno nastalo iz mramora (slika 6.a) i bijelih vapnenaca sastojalo se od mikritičnih kristala kalcita. Dobro razvijeni i gusto upakirani kristali bili su otprilike veličine 2-5 µm. S druge pak strane, karbonizirano vapno koje je nastalo od sivog vapnenca, sastojalo se od mikritičnih kristala kalcita povezanih s fibroznom strukturom koja

je bogata silikonskim oksidom (slika 6.b) što pokazuje stvaranje kalcijevog silikata [25].



Slika 5. Mikrokristalne i amorfne strukture gašenog vapna kod: a) Marmara mramora; b) sivog vapnenca



Slika 6. a) mikritični kristali kalcita u karbonatiziranom vapnu Marmara mramora; b) stvaranje kalcijevog silikata u karbonatiziranom vapnu sivog vapnenca

Kemijski sastav dobiven SEM-EDS analizom koristio se za izračun vrijednosti indeksa hidrauličnosti (H.I.) i indeksa cementacije (C.I.) karboniziranog vapna s ciljem određivanje hidrauličnih svojstava. Vrijednosti H.I. manje od 0,1 te vrijednosti C.I. manje od 0,3 pokazuju nehidraulični karakter vapna, a vrijednosti H.I. veće od 0,4 te vrijednosti C.I. koje mogu biti od 0,7 do 1,1 dokazuju jak hidraulični karakter [21]. Pokazatelji hidrauličnosti i cementacije proučavanih uzoraka dokazali su da je karbonizirano vapno sivog vapnenca vrlo hidraulično (tablica 2.).

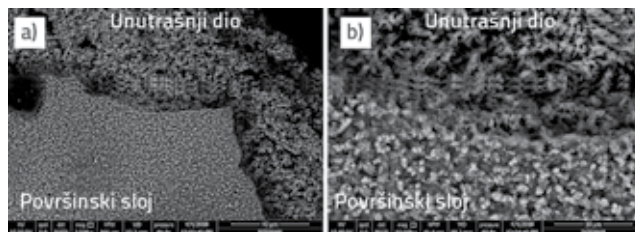
Tablica 2. Pokazatelji hidrauličnosti i cementacije karboniziranog vapna

Uzorak	Pokazatelj hidrauličnosti (H.I.)	Pokazatelj cementacije (C.I.)
Vapno Marmara mramora	0,00	0,00
Vapno Mugla mramora	0,06	0,11
Vapno bijelog vapnenca	0,12	0,22
Vapno sivog vapnenca	0,58	1,35

3.2. Mikrostrukturna i mehanička svojstva vapnenih mortova pripremljenih metodom mješavine živog vapna

Učinci koje različita vapna imaju na mikrostrukturna svojstva morta proučavani su na uzorcima koji su potpuno karbonatizirani (stari 140 mjeseci) s ciljem da se uoče mogući dugoročni utjecaji metode mješavine živog vapna. SEM analiza na potpuno karboniziranom mortu otkrila je da se oni sastoje od površinskog sloja i unutrašnjeg dijela koji se mogu razlikovati strukturama pora i kristala (slika 7.).

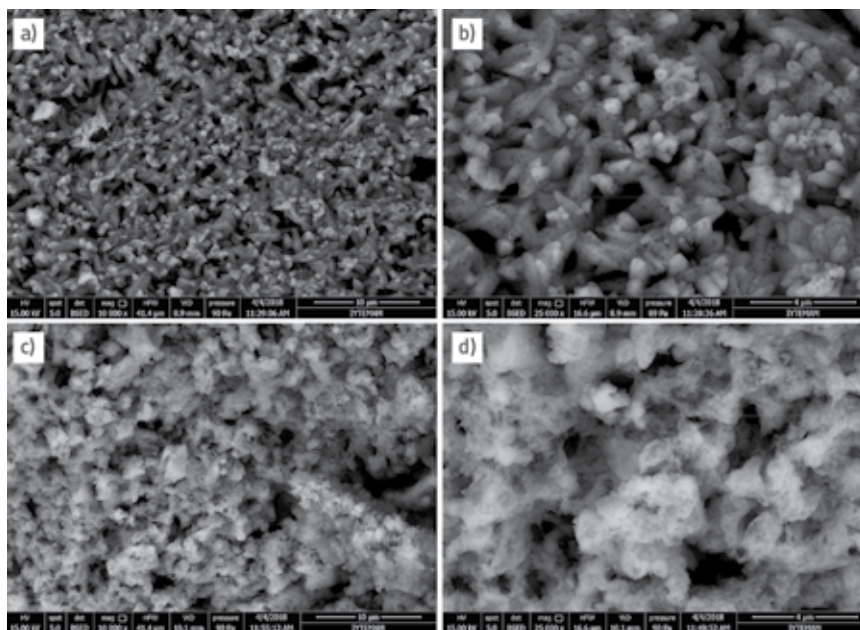
Površinski slojevi bili su vanjske površine morta koje su izravno bile izložene atmosferskom CO₂, a nastale su kao posljedica brze karbonizacije. Ti slojevi debljine 1 mm imali su gušću i malu poroznu strukturu u kojoj su



Slika 7. SEM slike koje pokazuju strukturu kristala i poroznost unutrašnjeg dijela i površinskih slojeva morta starog 140 mjeseci: a) 2500x; b) 1000x

kristali bili gusto upakirani u odnosu na unutrašnje dijelove morta [27].

U unutrašnjem dijelu kristali kalcita bili su jasniji u zračno-vapnenom mortu pripremljenom uporabom mramora i bijelog vapnenca (slike 8.a i 8.b). Ti su kristali uglavnom bili produljene čestice s poprilično oštrim završecima i veličine < 2 μm. Njihovo je tipično svojstvo to što na površini imaju teksturu poput spužve. Ipak, kristali kalcita izgubili su svoju oštrinu u vapnenom mortu dobiveni uporabom sivih vapnenaca koji sadržavaju kremenjašice (slike 8.c i 8.d). Točnije, taj se mort uglavnom sastojao od amorfnih čestica koje označavaju njihova hidraulična svojstva. Svi mortovi imali su porozne mikrostrukture i njihove pore bile su homogeno raspršene unatoč razlici u njihovoj kristalnoj strukturi. Veličine pora variraju između 1 do 10 μm u mortu od sivog vapnenca i između 1 do 5 μm u ostalima. Porozna mikrostruktura svih mortova i spužvasta tekstura kristala kalcita zračno-vapnenih mortova mogu biti pokazatelji metode mješavine živog vapna u kojoj je isparavanje vode posljedica toplote koja se otpušta tijekom miješanja. Nedavna istraživanja pokazuju porozne mikrostrukture vapnenog morta [13].



Slika 8. Porozne mikrostrukture vapnenih mortova (a, c) i spužvaste mikrostrukture kristala kalcita (b, d)

Završetak procesa karbonatizacije može trajati mnogo godina, a to ovisi o svojstvima i dimenzijama morta kao i o atmosferskim uvjetima [18, 28].

Stupnjevi karbonatizacije vapnenog morta na uzorcima dobivenim nakon mehaničkog ispitivanja nakon 3, 6, 9, 12 i 140 mjeseci semikvantitativno su uspoređeni uporabom visinskih omjera intenzivnih difrakcijskih vrhova CaCO_3 (29,4 2 θ) i Ca(OH)_2 (34,0 2 θ) na njihovim XRD difraktogramima [29]. Ustanovljeno je da je omjer $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$ oko 2 za vapnene mortove mramora (slike 9.a i 9.b) i bijelog vapnenca (slika 9.c), a za vapneni mort sivog vapnenca omjer je veći od 4 (slika 9.d) nakon 6 mjeseci (slika 10.a).

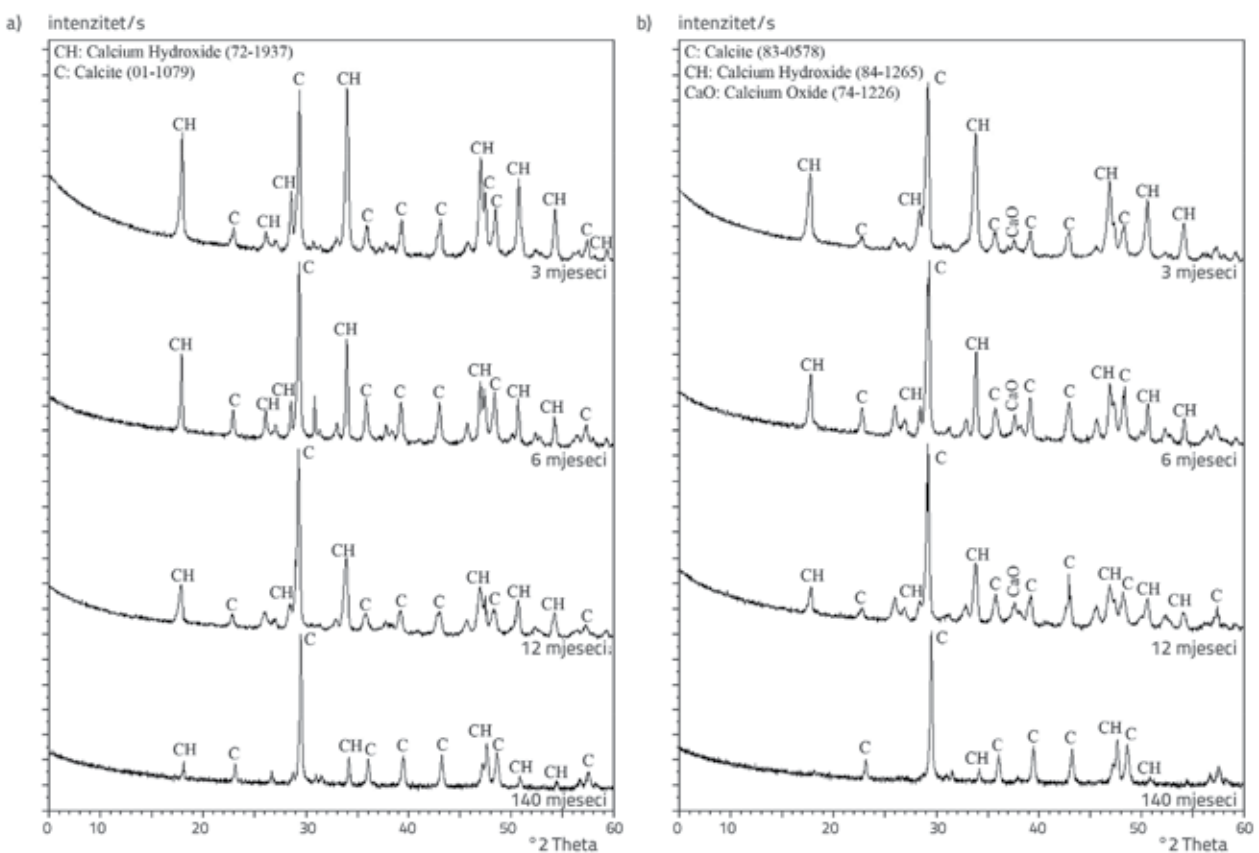
Taj omjer, izračunat za uzorke stare 140 mjeseci iznosio je u prvom slučaju 20, a u drugom slučaju 62 (slika 10.a). Viši stupanj karbonatizacije vapnenog morta koja se dobiva iz sivog vapnenca može se objasniti reakcijom Ca(OH)_2 s CO_2 iz zraka i hidrauličnom reakcijom amorfnih čestica silicijevog porijekla. Hidraulična svojstva vapnenih mortova određena su toplinskom analizom u 140. mjesecu budući da se pouzdani rezultati mogu dobiti od uzoraka u kojima je karbonatizacija gotovo završena. U tu svrhu izračunani su gubici mase između 200–600 °C zbog gubitka kemijski vezane vode hidrauličnih proizvoda, odnosno između 600–900 °C zbog otpuštanja CO_2 iz CaCO_3 .

Ustanovljen je omjer $\text{CO}_2/\text{kemijski vezane vode}$ između 1 do 10 za hidraulične vapnene mortove [30, 31]. Rezultati TGA analize

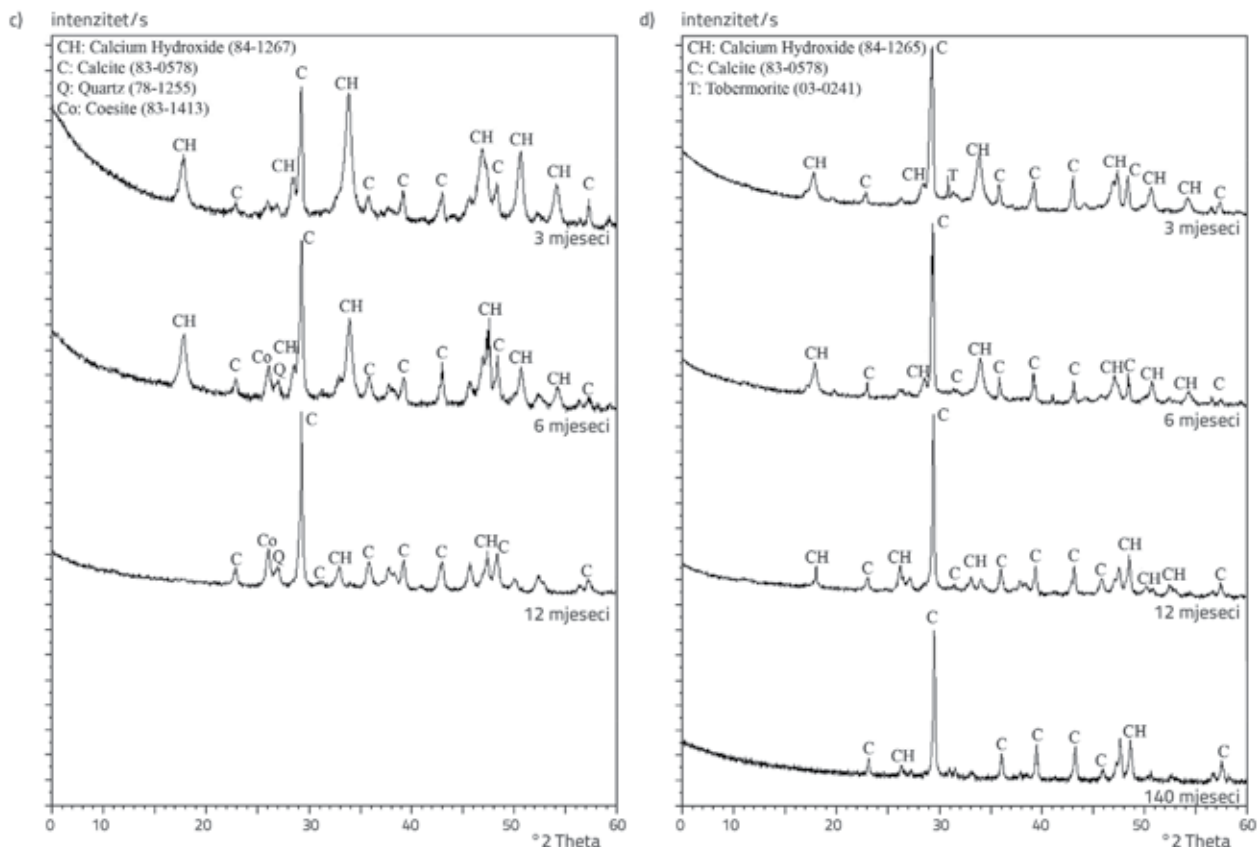
pokazali su da vapneni mortovi nastali od sivog vapnenca imaju hidraulično svojstvo u omjeru kemijski vezana voda/ CO_2 u iznosu od 3,92, a ostali su nehidraulični. Smatra se da vapneni mort dobiven iz sivog vapnenca ima hidraulični karakter zbog prisutnosti dikalcijevih silikata porijeklom od kremenjašica koje se nalaze u sivom vapnencu.

Mehanička svojstva mortova definirana su tlačnom čvrstoćom. U tu svrhu, jednoosne tlačne čvrstoće morta bile su određene na uzorcima starosti 3, 6, 12 i 140 mjeseci. Tijekom primjene kompresije, početno ponašanje morta očituje se u odvajanju površinskih slojeva koji su općepoznati kao "vanjski karbonatizirani dio" morta [27]. Karbonatizacija je ključni proces koji poboljšava mehanička svojstva vapnenih mortova. Mjerenja jednoosne tlačne čvrstoće svih uzoraka pokazala su poboljšani učinak karbonatizacije. Tromjesečne jednoosne tlačne čvrstoće su između 0,8–1,3 MPa, 12-mjesečne između 1,5–2,4 MPa za nehidraulične vapnene mortove, a 3,9 MPa za tromjesečne i 7,2 MPa za hidraulične vapnene mortove (slika 10.b).

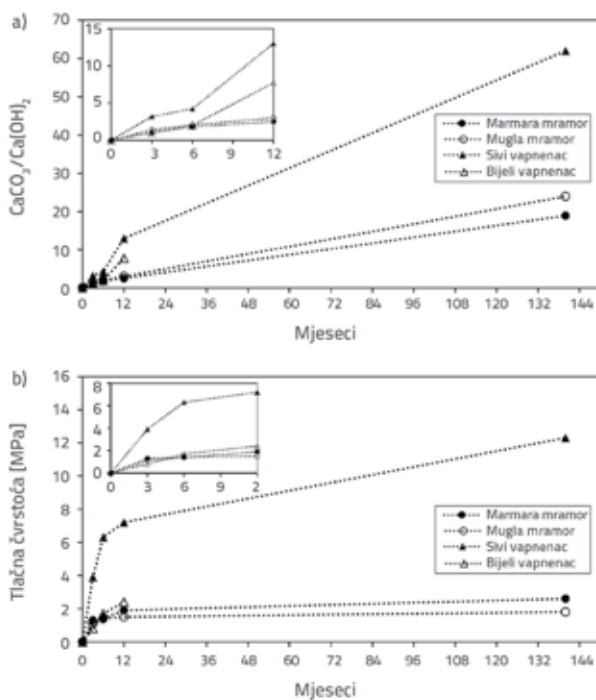
Te su vrijednosti otprilike slične nedavnim istraživanjima za vapnenih mortova [13, 14, 17, 18, 27, 28, 32, 33]. Tlačna čvrstoća u trajanju od 140 mjeseci je između 1,8–2,6 MPa za nehidraulične vapnene mortove, dok se istovremeno povećala na 12,3 MPa za hidraulični vapneni mort. Vrijednosti tlačne čvrstoće za nehidraulične vapnene mortove sličnog su raspona u odnosu na ostale u svim razdobljima. To nam pokazuje da



Slika 9. XRD difraktogrami morta pripremljenog nakon 3, 6, 12 i 140 mjeseci karbonatizacije: a) s Marmara mramorom; b) s Mugla mramorom (prvi dio)



Slika 9. XRD difraktogrami morta pripremljenog nakon 3, 6, 12 i 140 mjeseci karbonatizacije: c) s bijelim vapnencem; d) sa sivim vapnencem (drugi dio)



Slika 10. Varijacija omjera: a) karbonatizacije; b) tlačne čvrstoće vapnenih mortova

razlike u njihovom kemijskom sastavu koje se tiču male količine magnezijevog oksida i silicijevih oksida (blizu 10 %) nisu značajno utjecale na njihova mehanička svojstva. Mjerenja tlačne čvrstoće provedena na kraju razdoblja od 140 mjeseci premašila su istraživanja namijenjena za proizvodnju nove vapnene žbuke budući da je većina njih bila završena nakon dvije godine. Bilo bi stoga bolje usporediti uzorke 140-mjesečne tlačne čvrstoće vapnenih mortova s vapnenim mortovima povijesnih struktura. Vrijednosti tlačne čvrstoće 140-mjesečnih vapnenih mortova bile su nešto ispod vrijednosti povijesnih vapnenih mortova [25, 34, 35]. Ta razlika može ovisiti o uporabi pucolanskih agregata u povijesnim vapnenim mortovima koji su omogućili njihova hidraulična svojstva.

4. Zaključak

U ovom istraživanju vapno je proizvedeno iz dvaju različitih mramora, bijelog vapnenca te sivog vapnenca koji sadržava kremenjašice, a s ciljem kako bi se koristilo u pripremi morta metodom mješavine živog vapna. Mort proizveden od kalciniranog sivog vapnenca koji sadržava kremenjašice pokazao je da ima visoku tlačnu čvrstoću u usporedbi s drugim mortovima zbog stvaranja dikalcijevog silikata na relativno niskoj temperaturi (850 °C). Svi vapneni mortovi imaju poroznu mikrostrukturu koja se sastoji od kristala kalcita koji su

spužvaste teksture u zračnim vapnima, dok se amorfne čestice odnose na hidraulična svojstva mortova koji su proizvedeni od sivog vapnenca. Porozne mikrostrukture svih mortova i spužvasta tekstura kristala kalcita zračno-vapnenih mortova mogu biti pokazateljima metode mješavine živog vapna u kojoj dolazi do isparavanja vode uslijed otpuštanja topline tijekom miješanja.

Ovo je istraživanje pokazalo da svojstva vapnenaca koji se koriste u proizvodnji vapna i pripremna metoda izravno utječu na hidraulična, mehanička i mikrostrukturalna svojstva morta.

Istraživanja koja se tiču karakterizacije povijesnih mortova i proizvodnje miješanog morta trebala bi stoga usmjeriti prema svojstvima vapnenih sirovina i svojstvima drugih sastojaka morta.

Zahvale

Autori zahvaljuju istraživačima Centra za istraživanje materijala s Tehnološkog instituta Izmir za XRD, SEM-EDS analize i analize tlačne čvrstoće tijekom eksperimentalne faze ovog istraživanja.

LITERATURA

- [1] Boynton, R.S.: Chemistry and technology of lime and limestone, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [2] Wingate, M.: Small-scale lime burning: a practical introduction, Intermediate Technology Publications, London, 1985.
- [3] Bonnie, R.: Thrown into Limekilns: The Reuse of Statuary and Architecture in Galilee from Late Antiquity onwards (Chapter), Spaces in Late Antiquity, (eds. Day, J., Hakola, R., Kahlos, M., Tervahauta, U.), Routledge, London, pp. 206-227, 2016.
- [4] Eckel, E.: Cements, limes and plasters: their materials, manufacture and properties, John Wiley & Sons, New York, 1928.
- [5] Cowper, A.D.: Lime and lime mortars, Donhead Publishing Ltd, London, 1998.
- [6] Vicat, L.J.: Mortars and cements, Donhead Publishing Ltd, Shaftesbury, 1997.
- [7] Van Balen, K., Van Gemert, D.: Modelling lime carbonation. Materials and Structure, 27 (1994) 7, pp. 393-398, <https://doi.org/10.1007/BF02473442>
- [8] Van Balen, K.: Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. Cement and Concrete Research, 35 (2005) 4, pp. 647-657, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.020>
- [9] Lea, F.M.: The chemistry of cement and concrete, Edward Arnold Ltd, London, 1970.
- [10] Davey, N.: A history of buildings materials, Phoenix house London, 1961
- [11] Moropoulou, A., Tsiourva, T., Bisbikou, K., Biscontin, G., Bakolas, A., Zendri, E.: Hot lime technology imparting high strength to historic mortars. Construction and Building Materials, 10 (1996) 2, pp.151-159, [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00022-4](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00022-4)
- [12] Forster, A.: Hot-lime mortars: a current perspective, Journal of Architectural Conservation, 10 (2004) 3, pp. 7-27, <https://doi.org/10.1080/13556207.2004.10784923>
- [13] Margalha, G., Veiga, R., Silva, A.S., De Brito, J.: Traditional methods of mortar preparation: the hot lime mix method, Cement and Concrete Composites, 33 (2011) 8, pp. 796-804, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.05.008>
- [14] Lanás, J., Alvarez, J.I.: Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 11, pp. 1867-1876, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00210-2)
- [15] Lanás, J., Perez Bernal, J.L., Bello, M.A., Alvarez Galindo, J.I.: Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 12, pp. 2191-2201, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.005>
- [16] Lanás, J., Perez Bernal, J.L., Bello, M.A., Alvarez, J.I.: Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars. Cement and Concrete Research, 36 (2006) 5, pp. 951-960, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.10.004>
- [17] Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., Anagnostopoulou, S.: Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries, Cement and Concrete Composites, 27 (2005) 2, pp. 289-294, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.017>
- [18] Lawrence, R.M.H.: A study of carbonation in non-hydraulic lime mortars, PhD thesis, University of Bath, Faculty of Engineering and Design, 2006.
- [19] Veiga, R.: Air lime mortars: what else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? a review, Construction and Building Materials, 157 (2017), pp. 132-140, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.080>
- [20] Baziotis, I., Leontakianakos, G., Proyer, A., Lee, H., Tsimas, S.: Physico-chemical properties of different carbonate rocks: are they highly enough to control lime reactivity?, International Journal of Chemistry, 3 (2011) 2, pp. 187-197, <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n2p187>
- [21] Boynton, R.S.: Chemistry and technology of lime and limestone, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [22] ASTM C109: Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens), ASTM International, West Conshohocken, 2005.
- [23] ASTM C593: Standard specification for fly ash and other pozzolans for use with lime, ASTM International, West Conshohocken, 2005.
- [24] Korunic, Z.: Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. Journal of Stored Products Research, 34 (1998) 2-3, pp. 87-97, [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(97\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(97)00039-8)
- [25] Böke, H., Çizer, Ö., İpekoğlu, B., Uğurlu, E., Şerifaki, K., Toprak, G.: Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms, Construction and Building Materials, 22 (2008) 5, pp.866-874, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.12.010>
- [26] Stanmore, B.R., Gilot, P.: Review-calcination and carbonation of limestones during thermal cycling for CO₂ sequestration, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 16, pp. 1707-1743, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023>

- [27] Arizzi, A., Cultrone, G.: The influence of aggregate texture, morphology and grading on the carbonation of non-hydraulic (aerial) lime-based mortars, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 46 (2013) 4, pp. 507-520, <https://doi.org/10.1144/qjegh2012-017>
- [28] Oliveira, M.A., Azenha, M., Lourenço, P.B., Meneghini, A., Guimaraes, E.T., Castro, F., Soares, D.: Experimental analysis of the carbonation and humidity diffusion processes in aerial lime mortar, *Construction and Building Materials*, 148 (2017), pp. 38-48, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.120>
- [29] Lanás, J., Sirera, R., Alvarez, J.I.: Compositional changes in lime-based mortars exposed to different environments, *Thermochimica Acta*, 429 (2005) 2, pp. 219-226, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.015>
- [30] Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A., Zendri, E.: Characterization of structural Byzantine mortars by thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta*, 321 (1998) 1-2, pp. 151-160, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00454-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00454-7)
- [31] Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K.: Investigation of the technology of historic mortars, *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000) 1, pp. 45-58, [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(99\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(99)00118-1)
- [32] Ellison, P.T.: Hydraulic lime mortars, Masters thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia, 1998.
- [33] Válek, J., Matas, T.: Experimental Study of Hot Mixed Mortars in Comparison with Lime Putty and Hydrate Mortars (Chapter), *Historic Mortars (RILEM bookseries vol.7)*, eds. J. Válek, J. Hughes, C. Groot, Springer, Dordrecht, pp.269-281, 2012.
- [34] Özkaya, Ö.A., Böke, H.: Properties of Roman bricks and mortars used in Serapis temple in the city of Pergamon, *Materials characterization*, 60 (2009) 9, pp.995-1000, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.003>
- [35] Güleç, A., Acun, S., Ersen, A.: A characterization method for the fifth-century traditional mortars in the land walls of Constantinople, Yedikule, *Studies in Conservation*, 50 (2005) 4, pp. 295-306, <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.4.295>