

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

V zbirki je izvirna različica doktorske disertacije.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

University
of Ljubljana
Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is an original PDF file of doctoral thesis.

When citing, please refer as follows:

Štukovnik, P. 2015. Vpliv okolja na historične materiale z mineralnim vezivom. = Influence of environment on the historical material with mineral binder. Doctoral dissertation. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (Mentorica Bokan Bosiljkov, V.)

<http://drugg.fgg.uni-lj.si>

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



**DOKTORSKI ŠTUDIJSKI
PROGRAM III. STOPNJE
GRAJENO OKOLJE**

Kandidatka:
PETRA ŠTUKOVNIK

**VPLIV OKOLJA NA HISTORIČNE MATERIALE Z
MINERALNIM VEZIVOM**

Doktorska disertacija številka: 20/GO

**INFLUENCE OF ENVIRONMENT ON HISTORICAL
MATERIAL WITH MINERAL BINDER**

Doctoral thesis No.: 20/GO

Soglasje k temi doktorske disertacije je dala Komisija za doktorski študij Univerze v Ljubljani na 20. seji 21. septembra 2011.

Za mentorico je bila imenovana izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov,
za somentorico prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF.

Ljubljana, 5. maj 2015

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Komisijo za oceno ustreznosti teme doktorske disertacije v sestavi:

- izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov,
- prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF,
- doc. dr. Blaž Šeme, ALUO,
- izr. prof. dr. Jana Šelih,

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo na 20. seji 20. aprila 2011.

Poročevalce za oceno doktorske disertacije v sestavi:

- prof. dr. Roko Žarnić,
- izr. prof. dr. Marjan Marinšek, UL FKKT,
- doc. dr. Klementina Zupan, UL FKKT,

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo na 15. seji 10. decembra 2014.

Komisijo za zagovor doktorske disertacije v sestavi:

- prof. dr. Matjaž Mikoš, dekan UL FGG, predsednik,
- izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, mentorica,
- prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF, upok., somentorica,
- prof. dr. Roko Žarnić,
- izr. prof. dr. Marjan Marinšek, UL FKKT,
- doc. dr. Klementina Zupan, UL FKKT,

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo na 18. seji 25. marca 2015.

IZJAVA

Podpisana, **PETRA ŠTUKOVNIK**, univ. dipl. inž. geol., izjavljam, da sem avtorica doktorske disertacije z naslovom: »**VPLIV OKOLJA NA HISTORIČNE MATERIALE Z MINERALNIM VEZIVOM**«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, 5.5.2015

.....

(podpis)

POPRAVKI

| Stran z napako | Vrstica z napako | Namesto | Naj bo |
|-----------------------|-------------------------|----------------|---------------|
|-----------------------|-------------------------|----------------|---------------|

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

| | |
|-------------------------|--|
| UDK: | 504:691.53(043.3) |
| Avtor: | Petra Štukovnik |
| Mentor: | Izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov |
| Somentor: | Prof. dr. Breda Mirtič |
| Naslov: | Vpliv okolja na historične materiale z mineralnim vezivom |
| Tip dokumenta: | Doktorska disertacija |
| Obseg in oprema: | 108 str., 67 sl., 8 pregl., 3 sh. |
| Ključne besede: | propadanje historičnih malt, 3D mikroskopski sistem HIROX, in-situ preiskave, laboratorijske preiskave, pospešeni testi staranja, alkalno karbonatna reakcija, mineraloške spremembe, spremembe mehanskih lastnosti |

Izvleček:

Na propadanje historičnih materialov z mineralnim vezivom v objektih stavbne dediščine lahko vpliva več različnih dejavnikov, ki so pogosto posledica sprememb v okolju, kjer se objekti nahajajo. Z namenom analize poškodb na arhitekturnih površinah in vzrokov za njihov nastanek smo na treh objektih stavbne dediščine, ki so v treh različnih klimatskih conah, opravili vizualno analizo in neporušne preiskave z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Na vseh analiziranih objektih smo odkrili podobne vzroke za ugotovljene poškodbe arhitekturnih površin (biodegradacija, razvoj soli, vlaga itd.), ne glede na klimatsko cono. Ugotovili smo tudi, da z mikroskopskim sistemom HIROX 3D lahko na objektu izvajamo monitoring delovanja in napredovanja površinskih razpok ter razpoke analiziramo, spremljamo pa lahko tudi kristalizacijo in raztapljanje soli na površini. Na vzorcih materialov z mineralnim vezivom, odvzetih z objektov (kjer je bilo to mogoče), smo v laboratoriju opravili petrografske preiskave z optičnim mikroskopom ter RTG in TGA analizo, z namenom karakterizacije historičnih malt in določitve vzrokov za poškodbe. Na vzorcih malt za zidanje iz palače Kolizej so bili opaženi reakcijski obroči, ki so pritegnili našo pozornost. V nadaljevanju doktorske disertacije smo pripravili replike analiziranih historičnih sklopov in materialov, za pospešene teste staranja. Za namen študija vpliva kristalizacije in raztapljanja soli na sklopu zid-omet smo razvili pospešen test, ki omogoča kontinuirano spremljanje oblikovanja in napredovanja poškodb z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Za namen študija reakcije med mineralnim vezivom in dolomitnim agregatom, opažene na maltah iz palače Kolizej, smo pripravili vzorce iz šestih različnih maltnih mešanic. Kot agregat smo uporabili apnenec ali dolomit, kot vezivo pa apneno testo, apneno testo z dodatkom tufa in čisti portlandski cement. Vzorce smo izpostavili različnim pogojem staranja (raztopini deionizirane H₂O ali 1M NaOH ter temperaturi 20 °C ali 60 °C). V obdobju enega leta so na vzorcih sočasno potekale mehanske preiskave ter meritve modula elastičnosti, mase in dolžine vzorcev, ter preiskave z optičnim in elektronskim mikroskopom (SEM). Rezultati opravljenih preiskav so pokazali, da alkalno karbonatna reakcija (ACR) poteče med izbranim dolomitnim agregatom in vezivom ter vpliva na spremembe v mikrostrukturi malt in s tem tudi na spremembe mehanskih lastnosti. ACR se kaže kot proces dedolomitizacije, ki v preiskovanih maltah poteka v različnih stopnjah. Najnižja stopnja je proces raztapljanja po mejah med dolomitnimi kristali, to je selektivna dedolomitizacija. Sledi oblikovanje reakcijskega obroča. Pod optičnim mikroskopom se obroč vidi kot sprememba barve sparnih kristalov iz bele v rjavo, pod SEM pa kot značilna mirmekitska tekstura. Skozi proces napredovanja ACR se oblikujeta tudi »Ca halo«, na meji med spremenjenim agregatnim zrnom in vezivom, ter »nova faza«, na robu spremenjenih delov dolomitnih zrn. ACR poteče ne glede na uporabljeno vezivo, so pa dinamika reakcije ter oblikovanje »Ca haloja« in »novih faz« odvisni od vrste uporabljenega veziva. Difuzija ionov dokazuje, da je sistem dinamičen in se s časom spreminja. Na napredovanje ACR vplivata tudi temperatura in izbrana vodna raztopina.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

| | |
|-------------------------|---|
| UDC: | 504:691.53(043.3) |
| Author: | Petra Štukovnik |
| Supervisor: | assoc. prof. Violeta Bokan Bosiljkov, Ph.D. |
| Cosupervisor: | prof. Breda Mirtič, Ph.D. |
| Title: | Influence of environment on historical materials with mineral binder |
| Document type: | Doctoral Dissertation |
| Scope and tools: | 108 p., 67 fig., 8 tab., 3 graph. |
| Keywords: | Degradation of historical mortars, 3D microscopic system HIROX, on-site tests, laboratory tests, accelerated aging tests, alkaline carbonate reaction, mineralogical changes, mechanical changes |

Abstract:

Deterioration of historical materials with mineral binders in buildings of architectural heritage can be influenced by several different factors, which are often the result of changes in the environment where the buildings are located. In order to analyse the damages of these materials and the causes for their occurrence, three buildings of architectural heritage located in three different climatic zones were subjected to visual analysis and non-destructive testing using 3D microscopic system HIROX. In all the analysed buildings we found similar causes of the observed damages of architectural surfaces (biodegradation, salt crystallisation, moisture, etc.), regardless of the climatic zone. We also found that with the 3D microscopic system HIROX we can monitor opening/closing and progress of surface cracks, carry out analyses of the cracks, and also monitor the crystallization and dissolution of the surface salts, all these in-situ. On the samples of materials with mineral binder taken from the buildings we performed (where possible) petrographic analyses with an optical microscope and X-ray and TGA analysis in order to characterize historical mortars and determine the causes of damages. Reaction rims were observed on samples of masonry mortars from the Kolizej palace and they attracted our attention. In continuation of the doctoral dissertation we prepared replicas of analysed historical render-masonry-plaster composites and mortars for accelerated aging tests. To study the impact of crystallization and dissolution of salts on the render-masonry-plaster composites we developed accelerated test that allows continuous monitoring of the development and progression of damages with the 3D microscopic system HIROX. To study the reaction between mineral binder and dolomite aggregate grains observed in masonry mortar from the Kolizej palace, samples were prepared from six different mortars. As an aggregate we used inert limestone or selected dolomite grains, and as binder lime putty, lime putty with tuff or pure Portland cement was applied. Samples were exposed to different accelerated ageing conditions (a solution of deionised H₂O or 1 M NaOH, and a temperature of 20 °C or 60 °C). On the samples mechanical tests and measurements of the modulus of elasticity, change in weight and length of the samples, as well as optical and electron microscopy (SEM) analyses were simultaneously carried out in prescribed time intervals up to one year. The results of the tests show that the alkaline carbonate reaction (ACR) occurs between the used dolomite aggregate and binder, and its progress influences changes of the mortars' microstructure and thereby also changes of mechanical properties. ACR is manifested as a dedolomitisation process, which takes place in investigated mortars in different stages. The lowest level is dissolving process along the boundaries between dolomite crystals, called selective dedolomitisation. In the next stage reaction rims are formed. Under an optical microscope, the rims can be seen as a change in colour of sparite crystals from white to brown and under the SEM as a typical myrmekitic texture. Through the progress of the ACR, secondary calcite ("Ca halo") is formed in the binder, close to the modified parts of dolomite grains, and a "new phase" on the edge of the modified parts of dolomite grains. ACR occurs and progresses regardless of the binder type, but the dynamics of reactions and the formation of "Ca halo" and "new phase" depend on the type of binder. Diffusion of ions shows that the system is dynamic and changes with time. The temperature and selected aqueous solution influence the ACR progression.

»Ta stran je namenoma prazna«

*Delo posvečam
otcu Martinu (1955-2013).*

*Ati, hvala ti!
Troja...*

»Ta stran je namenoma prazna«

ZAHVALA

Hvala mentorici, prof. Violeti Bokan Bosiljkov, za vso pomoč in podporo.

Hvala somentorici, prof. Bredi Mirtič, za marsikateri nasvet in prijazno besedo.

Hvala prof. Roku Žarniču, ki je verjel vame in mi omogočil zaposlitev na FGG.

Hvala! Hvala vsem, ki ste bili ob meni, ko sem vas potrebovala ...

Posebej hvala Franciju Čeponu za vso pomoč pri pripravi vzorcev in preiskavah.

Hvala Barbari Vodopivec.

Hvala Miranu Udoviču za pripravo mikroskopskih vzorcev.

Hvala Marjanu Marinšku za vse ure, preživete pred elektronskim mikroskopom, in vse nasvete, razlage in ideje.

Hvala diplomantom Juretu Zabretu, Jerneju Zgorcu, Nuši Černe in Petri Franko ter Zvonki Benko. Najboljši ste!

Posebej hvala moji mami Štefki, ker je verjela vame od prvega dne, tudi ko sem mislila, da ne bom zmogla.

Hvala tetici Marjani in stričiju Pavlu ter družinam Vrabič, Potočnik in Lončar za podporo, Sari pa za vse nasmejane trenutke.

Hvala vsem prijateljem, ki so mi stali ob strani!

Še posebej HVALA

Petri, Petri, Anji in Alenki. Geologinje smo zakon.

Tini Simčič, vsak začetek je težek, skupaj sva ga premagali.

Jerneji Verboten za slavistično podporo in prijateljstvo.

Hvala družini Kržan - Sinur.

Meta, hvala in oprostite za takrat, ko sem slaba prijateljica. Jaki pa hvala, ker me navdihuje z otroško radovednostjo.

David! Brez tebe ne bi zmogla. Še posebej hvala, ker si bil ob meni takrat, ko se mi je podiral svet, ko sem izgubila vse, kar mi je bilo drago. Najboljši si!

In the end ... you ...

If I speak in the tongues of men and of angels ... And if I have prophetic powers, and understand all mysteries and all knowledge but have not love, I am nothing ...

Love never ends.

»Ta stran je namenoma prazna«

KAZALO

| | |
|---|-------------|
| IZJAVA | V |
| BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK | VIII |
| BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT | IX |
| ZAHVALA | XIII |
| 1 UVOD | 1 |
| 2 OBJEKTI STAVBNE DEDIŠČINE | 5 |
| 2.1 Uvod | 5 |
| 2.2 Pregled literature | 7 |
| 2.2.1 3D optični mikroskopski sistem HIROX KH 3000 | 13 |
| 2.3 Objekti stavbne dediščine | 18 |
| 2.3.1 Cerkev sv. Treh kraljev, Planina pod Šumikom, Pohorje | 18 |
| 2.3.1.1 Mikroskopska analiza | 19 |
| 2.3.1.2 XRD analiza | 20 |
| 2.3.1.3 Diskusija | 22 |
| 2.3.2 Bazilika sv. Petra, Heraklion, Kreta, Grčija | 23 |
| 2.3.2.1 Mikroskopska analiza | 23 |
| 2.3.2.2 XRD analiza | 25 |
| 2.3.2.3 Diskusija | 27 |
| 2.3.3 Palača Kolizej, Ljubljana | 28 |
| 2.3.3.1 Mikroskopska analiza | 28 |
| 2.3.3.2 Diskusija | 30 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.4 | Zaključki..... | 31 |
| 2.5 | Preiskave delovanja soli v sklopih historičnih materialov..... | 33 |
| 2.5.1 | Priprava vzorcev in metode | 33 |
| 2.5.2 | Pospešeni testi..... | 35 |
| 2.5.3 | Zaključki..... | 37 |
| 3 | ALKALNO KARBONATNA REAKCIJA | 39 |
| 3.1 | Uvod | 39 |
| 3.2 | Pregled literature | 40 |
| 3.3 | Priprava vzorcev..... | 42 |
| 3.3.1 | Materiali | 42 |
| 3.3.1.1 | Agregat | 42 |
| 3.3.1.2 | Vezivo..... | 44 |
| 3.3.2 | Mešanice..... | 45 |
| 3.3.3 | Pogoji staranja | 46 |
| 3.3.4 | Imena vzorcev..... | 46 |
| 3.4 | Meritve mase in spremembe dolžine..... | 48 |
| 3.4.1 | Meritve mase | 48 |
| 3.4.1.1 | Cementno vezivo | 48 |
| 3.4.1.2 | Apneno vezivo..... | 49 |
| 3.4.1.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa..... | 51 |
| 3.4.2 | Meritve dolžine..... | 52 |
| 3.4.2.1 | Cementno vezivo | 52 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4.2.2 | Apneno vezivo..... | 53 |
| 3.4.2.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa..... | 55 |
| 3.4.3 | Diskusija..... | 56 |
| 3.5 | Mehanske preiskave | 57 |
| 3.5.1 | Tlačne trdnosti..... | 57 |
| 3.5.1.1 | Cementno vezivo..... | 57 |
| 3.5.1.2 | Apneno vezivo..... | 59 |
| 3.5.1.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa..... | 61 |
| 3.5.2 | Upogibne trdnosti..... | 62 |
| 3.5.2.1 | Cementno vezivo | 62 |
| 3.5.2.2 | Apneno vezivo..... | 62 |
| 3.5.2.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa..... | 63 |
| 3.5.3 | Diskusija..... | 64 |
| 3.5.4 | Dinamični modul elastičnosti..... | 65 |
| 3.5.4.1 | Cementno vezivo | 65 |
| 3.5.4.2 | Apneno vezivo..... | 67 |
| 3.5.4.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa..... | 67 |
| 3.5.5 | Diskusija..... | 69 |
| 3.6 | Optična mikroskopija | 70 |
| 3.6.1 | Optična mikroskopija po treh mesecih..... | 70 |
| 3.6.2 | Optična mikroskopija po šestih mesecih..... | 73 |
| 3.6.2.1 | Cementno vezivo | 73 |

| | | |
|-------------|-------------------------------------|------------|
| 3.6.2.2 | Apneno vezivo | 75 |
| 3.6.2.3 | Apneno vezivo z dodatkom tufa | 78 |
| 3.6.3 | Diskusija | 79 |
| 3.7 | Elektronska mikroskopija | 80 |
| 3.7.1 | Cementno vezivo | 80 |
| 3.7.2 | Apneno vezivo | 86 |
| 3.7.3 | Diskusija | 92 |
| 3.8 | Zaključki | 93 |
| 4 | ZAKLJUČEK | 97 |
| VIRI | | 101 |

KAZALO SLIK

| | |
|--|----|
| Slika 1: Mikroskopski sistem HIROX KH 3000 (Kreta, september 2011)..... | 13 |
| Slika 2: Merilna mesta | 18 |
| Slika 3: Širjenje biodegradacije, merilno mesto M1, 100x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Topografija površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)..... | 19 |
| Slika 4: Mikroskopska slika vzorca PZ4, 5x povečava, PPT (levo). Mikroskopska slika vzorca PZ4, 5x povečava, XPT (desno) | 20 |
| Slika 5: Mesto odvzetega vzorca P4 | 21 |
| Slika 6: XRD analiza vzorca ometa P4 | 21 |
| Slika 7: TGA analiza vzorca ometa P4 | 22 |
| Slika 8: Merilna mesta | 24 |
| Slika 9: Ostanke fresk v Baziliki sv. Petra, Heraklion. Merilno mesto M1 (levo) in merilno mesto M3 (desno)..... | 24 |
| Slika 10: Razvoj soli in razpoka, merilno mesto M1, 50x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Topografija površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)..... | 24 |
| Slika 11: Razvoj dveh različnih soli na površini, merilno mesto M3, 200x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Slika površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)..... | 25 |
| Slika 12: Mesto vzorčenja za vzorec H1. Sol se na površini zidu izloči v obliki skorje, mesto vzorčenja pred odvzemom vzorca (levo). Mesto vzorčenja po odvzemu vzorca (desno) | 26 |
| Slika 13: XRD analiza vzorca H2 | 26 |
| Slika 14: Mikroskopska slika vzorca malte. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno) | 29 |
| Slika 15: Mikroskopska slika vzorca malte. Reakcijski obroč, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno) | 29 |
| Slika 16: Mikroskopska slika vzorca malte. Reakcijski obroč, 10x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 10x povečava, XPT (desno) | 29 |

| | |
|--|----|
| Slika 17: Vpliv NaCl: vzorec-sklop Sk 4 v stanju 3 (levo). Mikroskopska slika površine vzorca-sklopa Sk 4, viden je niz lasastih razpok (desno) | 36 |
| Slika 18: Vpliv Na ₂ SO ₄ : vzorec-sklop Sk 4 v stanju 3, vidne razpoke in nabrekanje površine vzorca (levo). Mikroskopska slika površine vzorca-sklopa Sk 4, vidna je razpoka s kristali soli v notranjosti (desno) | 37 |
| Slika 19: Mikroskopska slika kamnine A (levo) in B (desno)..... | 43 |
| Slika 20: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C..... | 48 |
| Slika 21: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C..... | 49 |
| Slika 22: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C | 50 |
| Slika 23: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C | 50 |
| Slika 24: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C | 51 |
| Slika 25: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C | 51 |
| Slika 26: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C | 52 |
| Slika 27: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C | 53 |
| Slika 28: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C | 54 |
| Slika 29: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C | 54 |
| Slika 30: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C | 55 |
| Slika 31: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C | 55 |

| | |
|---|----|
| Slika 32: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 58 |
| Slika 33: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje šestih mesecev in enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 58 |
| Slika 34: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 59 |
| Slika 35: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje šestih mesecev, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 60 |
| Slika 36: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom z dodatkom tufa skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 61 |
| Slika 37: Povprečna upogibna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 62 |
| Slika 38: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 66 |
| Slika 39: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 66 |
| Slika 40: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 68 |
| Slika 41: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 68 |
| Slika 42: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H ₂ O in temperaturi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno) | 71 |
| Slika 43: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H ₂ O in temperaturi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rob agregatnega zrna, 5x povečava, PPT (levo). Rob agregatnega zrna, 5x povečava, XPT (desno) | 71 |
| Slika 44: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno) | 72 |
| Slika 45: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selektivna dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). Selektivna dedolomitizacija, 5x povečava, XPT (desno)..... | 72 |

- Slika 46: Mikroskopska slika vzorca B_C_H2O_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane vode in temperaturi 60 °C. Dedolomitizacija, 10x povečava, PPT (levo). Dedolomitizacija, 10x povečava, XPT (desno)..... 73
- Slika 47: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)..... 74
- Slika 48: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Reakcijski obroč in sprememba na vezivu, 10x povečava, PPT (levo). Reakcijski obroč in sprememba na vezivu, 10x povečava, XPT (desno)..... 74
- Slika 49: Mikroskopska slika vzorca B_C_H2O_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 20 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno) 75
- Slika 50: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)..... 75
- Slika 51: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. »Tlakovci struktura« in dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). »Tlakovci struktura« in dedolomitizacija, 5x povečava, XPT (desno)..... 76
- Slika 52: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)..... 76
- Slika 53: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Rob agregata, 10x povečava, PPT (levo). Rob agregata, 10x povečava, XPT (desno)..... 77
- Slika 54: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Dedolomitizacija po razpoki in nastanek »tlakovci strukture« ter dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). Dedolomitizacija po razpoki in nastanek »tlakovci strukture«, 5x povečava, XPT (desno) 77
- Slika 55: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Začetek dedolomitizacije, 10x povečava, PPT (levo). Začetek dedolomitizacije, 10x povečava, XPT (desno)..... 78
- Slika 56: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Začetek dedolomitizacije, 20x povečava, PPT (levo). Začetek dedolomitizacije, 20x povečava, XPT (desno)..... 78

| | |
|--|----|
| Slika 57: SEM slika vzorca B_C_H2O_60 (levo) in B_C_NH_60 (desno) | 80 |
| Slika 58: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Analiza agregatnega zrna. Agregatno zrno (levo zgoraj), agregatno zrno, detajl (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Mg (desno sredina), Al (levo spodaj) in Si (desno spodaj) | 83 |
| Slika 59: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), stik (desno zgoraj), EDS Mg (levo sredina), EDS Ca (desno sredina), Al (levo spodaj) in Si (desno spodaj)..... | 84 |
| Slika 60: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Nova faza (levo zgoraj), EDS Mg (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Al (desno sredina), Si (levo spodaj) | 85 |
| Slika 61: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_H2O_60. Nastanek reakcijskega obroča in popolnoma spremenjeno manjše zrno (levo zgoraj), popolnoma spremenjeno manjše zrno (desno zgoraj), EDS Ca (levo spodaj), EDS Mg (desno spodaj) | 86 |
| Slika 62: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), reakcijski obroč (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Mg (desno sredina), O (levo spodaj)..... | 87 |
| Slika 63: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), EDS Ca (desno zgoraj), EDS Mg (levo spodaj), EDS O (desno spodaj)..... | 89 |
| Slika 64: Linijska analiza skozi »Ca halo« | 89 |
| Slika 65: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_20. Splošna slika in »tlakovci struktura« (levo zgoraj), »tlakovci struktura« na agregatnem zrnu (desno zgoraj), EDS Ca (levo spodaj), EDS Mg (desno spodaj)..... | 90 |
| Slika 66: Linijska analiza | 90 |
| Slika 67: EDS analiza vzorca B_AT_NH_20. Rob agregatnega zrna s »tlakovci strukturo« (levo zgoraj), EDS Ca (desno zgoraj), EDS Mg (levo spodaj), EDS Si (desno spodaj)..... | 91 |

KAZALO PREGLEDNIC

| | |
|--|----|
| Preglednica 1: Klasifikacija historičnih malt..... | 7 |
| Preglednica 2: Faktorji, ki vplivajo na poškodbe historičnih malt (povzeto po [1])..... | 11 |
| Preglednica 3: Poškodbe, posnete z mikroskopskim sistemom HIROX..... | 16 |
| Preglednica 4: Pogoji staranja v časovnem obdobju od 17. 1. 2013 do 14. 1. 2014 in oznake stanj vzorcev | 35 |
| Preglednica 5: Kemijske lastnosti CEM I..... | 44 |
| Preglednica 6: Mineralna sestava tufa..... | 44 |
| Preglednica 7: Kemijska sestava tufa..... | 45 |
| Preglednica 8: Imena vzorcev..... | 47 |

KAZALO SHEM

| | |
|--|----|
| Shema 1: Potek mineraloške karakterizacije historične malte (povzeto po [15])..... | 8 |
| Shema 2: Potek dela pri pripravi malte za prenovo (povzeto po [1])..... | 10 |
| Shema 3: Možen potek ACR reakcije | 82 |

LIST OF FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1: Microscope system HIROX KH 3000 (Crete, September 2011) | 13 |
| Figure 2: Measurement points | 18 |
| Figure 3: Biodegradation, measurement point M1, 100x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right) | 19 |
| Figure 4: Microscopic image of sample PZ4, 5x magnification, PPT (left). Microscopic image of sample PZ4, 5x magnification, XPT (right)..... | 20 |
| Figure 5: The place of taken sample P4 | 21 |
| Figure 6: XDR analysis of sample P4 | 21 |
| Figure 7: TGA analysis of sample P4..... | 22 |
| Figure 8: Measurement points | 24 |
| Figure 9: Parts of frescos in St. Peter's Church, Heraklion. Measurement point M1 (left) and Measurement point M3 (right) | 24 |
| Figure 10: The crack and crystals of salt, measurement point M1 50x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right) | 24 |
| Figure 11: The crystals of two types of salts, measurement point M1 200x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right)..... | 25 |
| Figure 12: The position of sample H1. The salt looks like crust, position before sampling (left). Position after sampling (right)..... | 26 |
| Figure 13: XRD analysis of sample H2..... | 26 |
| Figure 14: Microscopic image of mortar. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)..... | 29 |
| Figure 15: Microscopic image of mortar. Reaction ring, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right) | 29 |
| Figure 16: Microscopic image of mortar. Reaction ring, 10x magnification, PPT (left). Image of sample, 10x magnification, XPT (right) | 29 |

| | |
|--|----|
| Figure 17: Effect of NaCl: sample Sk 4 in condition 3 (left). Microscopic image of the surface of sample Sk 4, visible set of hairline cracks (right)..... | 36 |
| Figure 18: Effect of Na ₂ SO ₄ : sample of Sk 4 in condition 3, visible cracks and swelling of the sample's surface (left). Microscopic image of the surface of sample set Sk 4, visible crack with salt crystals inside of the crack (right)..... | 37 |
| Figure 19: Microscopic image of rock A (left) and rock B (right)..... | 43 |
| Figure 20: Results of mass change on samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year..... | 48 |
| Figure 21: Results of mass change on samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year..... | 49 |
| Figure 22: Results of mass change on samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year | 50 |
| Figure 23: Results of mass change on samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year | 50 |
| Figure 24: Results of mass change on samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year | 51 |
| Figure 25: Results of mass change on samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year | 51 |
| Figure 26: Results of length change of samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year..... | 52 |
| Figure 27: Results of length change of samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year..... | 53 |
| Figure 28: Results of length change of samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year. | 54 |
| Figure 29: Results of length change of samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year | 54 |
| Figure 30: Results of length change of samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year | 55 |
| Figure 31: Results of length change of samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year | 55 |

| | |
|--|----|
| Figure 32: Average compressive strength of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 58 |
| Figure 33: Average compressive strength of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 58 |
| Figure 34: Average compressive strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 59 |
| Figure 35: Average compressive strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 60 |
| Figure 36: Average compressive strength of specimens with lime binder and tuff addition, exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 61 |
| Figure 37: Average flexural strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 62 |
| Figure 38: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 66 |
| Figure 39: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 66 |
| Figure 40: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 68 |
| Figure 41: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 68 |
| Figure 42: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after three month exposure to solution H_2O and temperature $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right) | 71 |
| Figure 43: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after three month exposure to solution H_2O and temperature $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Edge of aggregate grain, 5x magnification, PPT (left). Edge of aggregate grain, 5x magnification, XPT (right) | 71 |
| Figure 44: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right) | 72 |
| Figure 45: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selective dedolomitization, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right) | 72 |

Figure 46: Microscopic image of sample B_C_H2O_60 after six month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. Dedolomitization, 10x magnification, PPT (left). Dedolomitization, 10x magnification, XPT (right)..... 73

Figure 47: Microscopic image of sample B_C_NH_60 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)..... 74

Figure 48: Microscopic image of sample B_C_NH_60 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Reaction ring and change on cement binder, 10x magnification, PPT (left). Reaction ring and change on cement binder, 10x magnification, XPT (right)..... 74

Figure 49: Microscopic image of sample B_C_H2O_20 after three month exposure to solution H₂O and temperature 20 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)..... 75

Figure 50: Microscopic image of sample B_C_NH_20 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)..... 75

Figure 51: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after six month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. »Paving structure« and dedolomitization, 5x magnification, PPT (left). »Paving structure« and dedolomitization, 5x magnification, XPT (right) 76

Figure 52: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)..... 76

Figure 53: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Aggregate edge, 10x magnification, PPT (left). Aggregate edge, 10x magnification, XPT (right)..... 77

Figure 54: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Dedolomitization along tectonic crack and »Paving structure«, 5x magnification, PPT (left). Dedolomitization along tectonic crack and »Paving structure«, 5x magnification, XPT (right) 77

Figure 55: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Beginning of dedolomitization, 10x magnification, PPT (left). Beginning of dedolomitization, 10x magnification, XPT (right)..... 78

Figure 56: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Beginning of dedolomitization, 20x magnification, PPT (left). Beginning of dedolomitization, 20x magnification, XPT (right)..... 78

| | |
|---|----|
| Figure 57: SEM image of sample B_C_H2O_60 (left) and B_C_NH_60 (right) | 80 |
| Figure 58: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. Analysis of aggregate grain. Aggregate grain (top left), aggregate grain, detail (top right), EDS Ca (middle left), EDS Mg (middle right), EDS Al (bottom left), EDS Si (down bottom)..... | 83 |
| Figure 59: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. Image of sample (top left), Interface (top right), EDS Mg (middle left), EDS Ca (middle right), EDS Al (bottom left), EDS Si (bottom right) | 84 |
| Figure 60: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. New phase (top left), EDS Mg (top right), EDS Ca (middle left), EDS Al (middle right), EDS Si (bottom left) | 85 |
| Figure 61: SEM image and EDS analysis of sample B_A_H2O_60. Reaction ring and small aggregate particle (top left), aggregate particle (top right), EDS Ca (bottom left), EDS Mg (bottom right)..... | 86 |
| Figure 62: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_60. Image of sample (top left), reaction rim (top right), EDS Ca (middle left), EDS Mg (middle right), EDS O (bottom left) | 87 |
| Figure 63: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_60. Image of sample (top left), EDS Ca (top right), EDS Mg (bottom left), EDS O (bottom right)..... | 89 |
| Figure 64: An element linescan analysis through »Ca Hallo«..... | 89 |
| Figure 65: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_20. Image of sample and »paving structure« (top left), »paving structure« on small aggregate particle (top right), EDS Ca (bottom left), EDS Mg (bottom right) | 90 |
| Figure 66: An element linescan analysis | 90 |
| Figure 67: EDS analysis of sample B_AT_NH_20. Edge of aggregate grain with »paving structure« (top left), EDS Ca (top right), EDS Mg (bottom left), EDS Si (bottom right)..... | 91 |

LIST OF TABLES

| | |
|---|----|
| Table 1: Classification of historic mortars | 7 |
| Table 2: Some factors that influence damages of historical mortars (summarized [1]) | 11 |
| Table 3: Damage analyses made by microscope system HIROX | 16 |
| Table 4: Environmental changes from 17. 12. 2013 to 14. 1. 2014 and marks for state of samples..... | 35 |
| Table 5: Chemical properties of cement CEM I..... | 44 |
| Table 6: Minerals of tuff | 44 |
| Table 7: Chemical properties of tuff | 45 |
| Table 8: Names of samples | 47 |

LIST OF SCHEME

| | |
|---|----|
| Scheme 1: Mineralogical characterization of historic mortar (summarized [15]) | 8 |
| Scheme 2: Diagram of steps when designing repair mortar (summarized [1])..... | 10 |
| Scheme 3: Reaction ACR..... | 82 |

KRATICE

| | |
|-------------|--|
| AAR | Alkalno agregatna reakcija |
| ACR | Alkalno karbonatna reakcija |
| ASR | Alkalno silikatna reakcija |
| EDS | Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija |
| FTIR | Fouriejeva transformacijska infrardeča spektroskopija |
| PPT | Optična mikroskopija, presečna svetloba, vzporedni nikoli |
| SEM | Vrstična elektronska mikroskopija |
| TGA | Termična gravimetrijska analiza |
| XPT | Optična mikroskopija, presečna svetloba, navzkrižni nikoli |
| XRD | Praškovna difrakcijska rentgenska analiza |

»Ta stran je namenoma prazna«

1 UVOD

Pred Vami je doktorska naloga, ki je sinteza večletnega raziskovalnega dela z enim samim ciljem in sicer prispevati delček k znanstvenim raziskavam, ki potekajo na področju historičnih materialov z mineralnim vezivom. Želja po raziskovalnem delu in spoštljiv odnos ter ljubezen do zgodovine in umetnosti so ključni pri motivaciji za samo izvedbo raziskovalne naloge v okviru doktorske disertacije.

Na začetku bi radi na kratko odgovorili na vprašanje »*Kaj so materiali z mineralnim vezivom?*«.

K materialom z mineralnim vezivom prištevamo materiale, ki nastanejo s strjevanjem mešanic, katerih vezivo je na osnovi cementa, apna ali mavca. Mešanice se lahko strjujejo v vlažnem okolju (hidravlična veziva) ali na zraku (zračna veziva). Pri izdelavi lahko uporabimo različne mineralne in/ali kemične dodatke. V splošnem lahko govorimo o kompozitnih materialih, ki so širši javnosti poznani predvsem kot cementna malta, apnena malta, beton itd. Materiali z mineralnim vezivom so pogosto izpostavljeni različnim okoljskim dejavnikom, ki povzročijo ali pospešijo njihovo propadanje.

Rdeča nit celotne doktorske naloge je posvečena obstojnosti in propadanju historičnih materialov z mineralnim vezivom v različnih okoljskih pogojih.

Prvotni cilji doktorske naloge so bili sprva vezani le na cilje mednarodnega projekta Climate for Culture (CfC), pri katerem je Katedra za preizkušanje materialov in konstrukcij, Fakultete za gradbeništvo in geodezijo, Univerze v Ljubljani (v nadaljevanju UL FGG), aktivno sodelovala. Cilj projekta je bil med drugim razviti metodologijo za izdelavo ocene, kako se posamezni objekt odziva na določene klimatske spremembe. Interdisciplinarne raziskave so zajemale študije, meritve in simulacije odziva objektov na različne klimatske pogoje, zajele so tudi njihovo notranjost, dekoracije in pripadajoča umetniška dela. Projekt naj bi med drugim oblikoval tudi izhodišča ukrepov za izboljšanje konservatorskih pogojev. Raziskave v okviru projekta Climate for Culture, za katere je bila zadolžena UL FGG, so temeljile na uporabi mikroskopskega sistema HIROX 3D za in-situ analizo poškodb na objektih kulturne dediščine ter na artefaktih.

Osnovni namen doktorske disertacije je bilo preučiti povezavo med pogoji zunanjega in/ali notranjega okolja in lastnostmi nosilne podlage na reprezentativnih objektih stavbne dediščine ter poškodbami in procesi propadanja historičnih ometov z nanesenimi poslikavami. V ta namen so bile opravljene terenske neporušne preiskave z mikroskopskim sistemom HIROX 3D ter laboratorijske preiskave na objektu stavbne dediščine odvzetih vzorcev. Na podlagi dobljenih rezultatov preiskav so bili zasnovani pospešeni testi na posnetkih historičnih materialov, ki so omogočili poglobljen študij poškodb, nastalih zaradi transporta, kristalizacije in/ali raztapljanja soli. Med raziskovalnim delom smo na zbruskih malt in ometov, odvzetih iz palače Kolizej, naleteli na reakcijo med agregatnimi zrni in mineralnim vezivom, ki je pritegnila našo pozornost. Odločili smo se, da pripravimo drugo skupino pospešenih testov na posnetkih historičnih materialov z mineralnim vezivom z namenom spremljanja napredovanja te reakcije in njenega vpliva na mehanske lastnosti in prostorninsko stabilnost historičnih malt. Zato doktorska naloga v grobem sestoji iz dveh delov, od katerih je drugi, posvečen alkalno-agregatni reakciji obsežnejši, zaradi pomembnega prispevka znanosti.

Vsak del doktorske naloge se začne s krajšim uvodom, kjer je predstavljena problematika, sledi pregled literature, nato so predstavljene preiskave, potek preiskav in rezultati, sledi diskusija rezultatov in zaključki posameznega dela doktorske naloge.

V prvem delu doktorske naloge smo se osredotočili na poškodbe arhitekturnih površin (predvsem fresk in ometov) objektov stavbne dediščine. Stavbna dediščina predstavlja ključen element kulturne dediščine, katere funkcija je danes predvsem neposredno vključevanje v prostor in aktivno življenje ter krepitev narodne in kulturne identitete, hkrati pa predstavlja pomemben vir za dokaze zgodovine in razvoj nekega naroda na območju, kjer se nahaja. Vse to dokazuje potrebo po ohranjanju kulturne in s tem stavbne dediščine, ki je s svojo funkcijo in okoljem, v katerem je, podvržena propadanju. Ob pregledu literature lahko zasledimo, da se z ohranjanjem kulturne dediščine ukvarja veliko avtorjev z različnih področij, ki segajo tako med družboslovne kot tudi tehniške in naravoslovne vede. Na tem mestu je smiselno poudariti predvsem pomen sodelovanja med strokami in seveda celovito obravnavo objektov stavbne dediščine. Z namenom celovite obravnave objektov stavbne dediščine smo v okviru doktorske disertacije izbrali tri objekte v treh različnih klimatskih pasovih ter zgrajene v različnih zgodovinskih obdobjih. Na objektih smo opravili vizualno analizo ter na izbranih mestih še analizo z mikroskopskim sistemom HIROX 3D in odvzeli vzorce (kjer je bilo to mogoče). Na odvzetih vzorcih malt in ometov je bila opravljena karakterizacija materialov z mineralnim vezivom, z namenom pripraviti vzorce-sklope, ki so posnetki realnih sklopov omet-zid-omet izbranih objektov stavbne dediščine. Odvzeti vzorci na objektu pa so služili še za določitev vzroka nekaterih poškodb, analiziranih z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Izkazalo se je, da sta vlaga in delovanje soli najbolj odgovorna za poškodbe historyčnih materialov z mineralnim vezivom in da poškodujeta tudi že restavrirane ali sanirane dele. V drugem sklopu prvega dela naloge smo zato razvili in preverili učinkovitost pospešenega testa staranja vzorcev-sklopov zaradi delovanja soli. V ta namen so bili pripravljene vzorci-sklopi, posnetki realnih sklopov omet-zid-omet stavbne dediščine, ki smo jih izpostavili delovanju različnih vrst soli.

V drugem delu doktorske naloge smo se osredotočili na preiskave alkalno karbonatne reakcije, ki smo jo opazili pri analizi vzorcev, odvzetih iz palače Kolizej v Ljubljani. Do sedaj je na območju Slovenije veljalo, da so karbonatni agregati, ki se uporabljajo za izdelavo malt in betonov, inertni, vendar so predhodne preiskave, iz katerih smo v doktorski nalogi izhajali, pokazale, da določen dolomitni agregat reagira s cementom. Reakcija vpliva tako na mehanske lastnosti malt ali betonov, kot na mikrostrukturo in mineraloške lastnosti teh materialov. Namen preiskav, ki smo jih zasnovali v okviru naloge, je bil spremljanje alkalno karbonatne reakcije skozi daljše časovno obdobje (obdobje enega leta) in vpliva različnih mineralnih veziv v replikah historyčnih malt in ometov na sam potek reakcije. Predvsem smo želeli odgovoriti na vprašanja: *»Kako različna veziva vplivajo na mehanizem ACR?«*, *»Kako ACR skozi daljše obdobje (obdobje enega leta) vpliva na mehanske in mineraloške lastnosti?«*, *»Ali se te mineraloške lastnosti enako odražajo v vzorcih z apnenim vezivom kot na vzorcih na osnovi cementa?«* Samo raziskovalno delo je v tem delu poseglo na področje kemije, mineralogije (geologije) in gradbeništva. Tako so sočasno na pripravljenih vzorcih potekale mehanske preiskave, meritve modula elastičnosti, mase in dolžine vzorcev kot tudi optična in elektronska mikroskopija. Ravno drugi del naloge predstavlja bistvene ugotovitve v okviru doktorske naloge in doprinos znanosti na področju preiskav alkalno agregatnih reakcij. Med pomembnejše prispevke k znanosti na tem področju lahko prištejemo ugotovitev, da določen dolomitni agregat reagira tudi v realnem okolju, torej v vodi pri temperaturi 20 °C, ne glede na vrsto veziva.

Ob ugotovitvah in predpostavki iz prvega dela doktorske naloge, da vlaga v zidu in ometu zelo vpliva na poškodovanost apnenih malt, smo želeli pripraviti maltno mešanico na osnovi apna, ki bo obstojna v ekstremnih okoljih, kot so povišana temperatura ter prisotnost vlage in soli. Rezultati drugega dela doktorske naloge so pokazali, da apnena malta z določenim dolomitnim agregatom ohranja lastnosti pri povišani vlagi in temperaturi. To dejstvo lahko v prihodnje pomembno vpliva na razvoj malt in ometov za restavratorske in sanacijske posege na objektih stavbne dediščine.

Želim Vam prijetno branje!

2 OBJEKTI STAVBNE DEDIŠČINE

2.1 Uvod

Kulturna dediščina predstavlja pomemben vir za dokaz zgodovine ter razvoja kulture na nekem območju. Zavzema široko področje, vse od umetnostne dediščine, premične in nepremične dediščine, stavbne dediščine do dediščine kulturnih krajin. Danes je funkcija kulturne dediščine njeno neposredno vključevanje v prostor, aktivno življenje ter krepitev narodne in kulturne identitete. S to funkcijo je kulturna dediščina izpostavljena pogojem okolja, ki lahko pomembno vplivajo na njeno propadanje. Zato je ohranjanje kulturne dediščine kompleksen proces, ki vključuje vsa dejanja, ki vodijo k zavarovanju, ohranjanju in zaščiti kulturne dediščine.

H kulturni dediščini prištevamo tako premično dediščino kot tudi nepremično dediščino, vključujoč stavbno dediščino, spomenike, objekte z zbirkami, slike, freske itd.

Na propadanje kulturne dediščine vpliva več dejavnikov, poleg klimatskih sprememb pogosto vplivata tudi saniranje in/ali restavriranje, izvedeno brez predhodnih analiz stanja, ugotavljanja in odpravljanja vzrokov, ki so privedli do njenega propadanja. Restavratorski posegi so velikokrat omejeni le na vizualne popravke in/ali na omejitev nadaljnega širjenja poškodb. Poleg tega na propadanje kulturne dediščine neposredno vplivata tudi njeno vključevanje v aktivno družbeno življenje in okolje, ki je pogojeno z velikim razvojnim in ekonomskim potencialom kulturne dediščine. Delovanje okolja, uporaba in dejavnosti v objektu ter neustrezni restavratorski posegi v preteklosti so pogosti vzroki za poškodbe ali propadanje materialov z mineralnim vezivom [1], materiali z mineralnim vezivom pa so sestavni del stavbne dediščine in s tem tudi kulturne dediščine. K historičnim materialom z mineralnim vezivom prištevamo predvsem malte na osnovi apna, pa tudi cementne malte, in betone, ki so del stavbne dediščine od 19. stoletja naprej.

V tem delu doktorske naloge bodo najprej predstavljeni objekti stavbne dediščine, ki so bili obravnavani v sklopu projekta Climate for Culture (v nadaljevanju CfC) in diplomskih nalog, pri katerih sem sodelovala kot somentorica. Obravnavani objekti so postavljeni v različne klimatske pasove in nadmorske višine. Osnovni namen dela na objektih je bil proučiti možnosti uporabe mikroskopskega sistema HIROX 3D kot neporušne preizkusne metode za analizo stanja arhitekturnih površin objektov in-situ, predvsem za analizo poškodb ter določitev vzrokov za njihov nastanek. V doktorski nalogi bomo predstavili le tri ključne obravnavane objekte, to so Cerkev sv. Treh kraljev na Pohorju, palača Kolizej v Ljubljani in Bazilika sv. Petra v Heraklionu (Kreta, Grčija). Vsak od omenjenih objektov je v drugačnem klimatskem območju in okolju ter je bil zgrajen v različnem časovnem obdobju. Ključ za izbiro obravnavanih objektov je bila ravno okoljska pestrost, v kateri se objekti nahajajo, torej različna klimatska območja, različni tipi kamnin in tal v okolici objekta, različna morfologija pokrajine, orientacija objektov v prostoru, različni materiali, ki so bili uporabljeni pri gradnji itd. Hkrati pa je na izbranih objektih možno zaslediti podoben tip poškodb.

Na vzorcih malt in ometov odvzetih z objektov (kjer je bilo to mogoče), je bila opravljena mineraloška analiza malt (karakterizacija historičnih malt) z namenom priprave vzorcev (replik) malt za pospešene teste staranja. Sočasno smo s pomočjo laboratorijskih tehnik poskušali določiti vzroke za nastale poškodbe.

Pospešeni testi staranja so bili zasnovani z namenom spremljanja poškodb zaradi delovanja različnih soli na vzorcih, ki predstavljajo posnetke vzorcev realnih sklopov objektov. Prav tako smo s pomočjo klimatske komore ustvarili realne pogoje okolja, v katerem se objekti nahajajo.

V poglavjih, ki sledijo, bodo podrobneje predstavljeni navedeni trije objekti stavbne dediščine. Objekti so bili obravnavani s podobnim pristopom, torej pregled objekta, stanje objekta, vizualna in mikroskopska analiza stanja arhitekturnih površin na objektu ter odvzem vzorcev. Sledile so laboratorijske preiskave odvzetih vzorcev. Glede na dobljene rezultate smo zasnovali pospešene teste staranja vzorcev v klimatski komori, kjer smo s pomočjo mikroskopske analize in termo kamere spremljali spremembe in poškodbe na vzorcih-sklopih, kar bo predstavljeno v poglavju 2.5.

2.2 Pregled literature

Število različnih gradbenih materialov, uporabljenih na zgodovinskih objektih, je omejeno (po večini) na regionalne materiale. K tradicionalnim gradbenim materialom prištevamo naravni kamen, opeko, les, malto in omet [1]. Na njihovo propadanje vpliva več dejavnikov, ki so lahko pogojeni s klimatskim delovanjem, časom in starostjo [2]. Kot smo že omenili, materiali z mineralnim vezivom (malta, omet, omet s stenskimi slikami) predstavljajo pomemben del zgodovinskih materialov in s tem pomemben segment stavbne dediščine.

Poleg glavnega vezivnega sredstva pri zidanih konstrukcijah predstavljajo materiali z mineralnim vezivom (malta, omet) tudi pomembno izravnalno in zaščitno sredstvo ter služijo kot podlaga pri stenskih poslikavah. Tako malta kot omet sta po sestavi podobna materiala. Razlikujeta se predvsem po namenu in uporabi. Malta je konstrukcijski material, ki ima nalogo povezovati gradbeni kamen ali opeko in pripomore k stabilnosti zidu. Omet se nanaša na zidove, fasade objekta in ščiti strukturo zidu pred vremenskimi vplivi [1]. V nadaljevanju bomo uporabljali izraz malta tako za malte za zidanje, kot za omete. Malta je kompozit, sestavljen iz zrn peska, mineralnega veziva in vode [3]. Razmerja med posameznimi sestavinami so pogojena z uporabo malte in glede na to, katero mineralno vezivo je uporabljeno. Lastnosti in karakteristike malte so pogosto odvisne od narave veziva [3]. Kot glavno mineralno vezivo pri maltah se je dolga leta uporabljalo apno. S koncem 19. stoletja je glavno vezivno sredstvo postal portlandski cementni klinker. Apno je hkrati tudi eden izmed najstarejših človeških produktov [4].

Avtor Palomo et al. [3] klasificira malto glede na mineralno vezivo in glede na način uporabe po RILEM klasifikaciji, ki sta podani v Preglednici 1.

Preglednica 1: Klasifikacija zgodovinskih malt

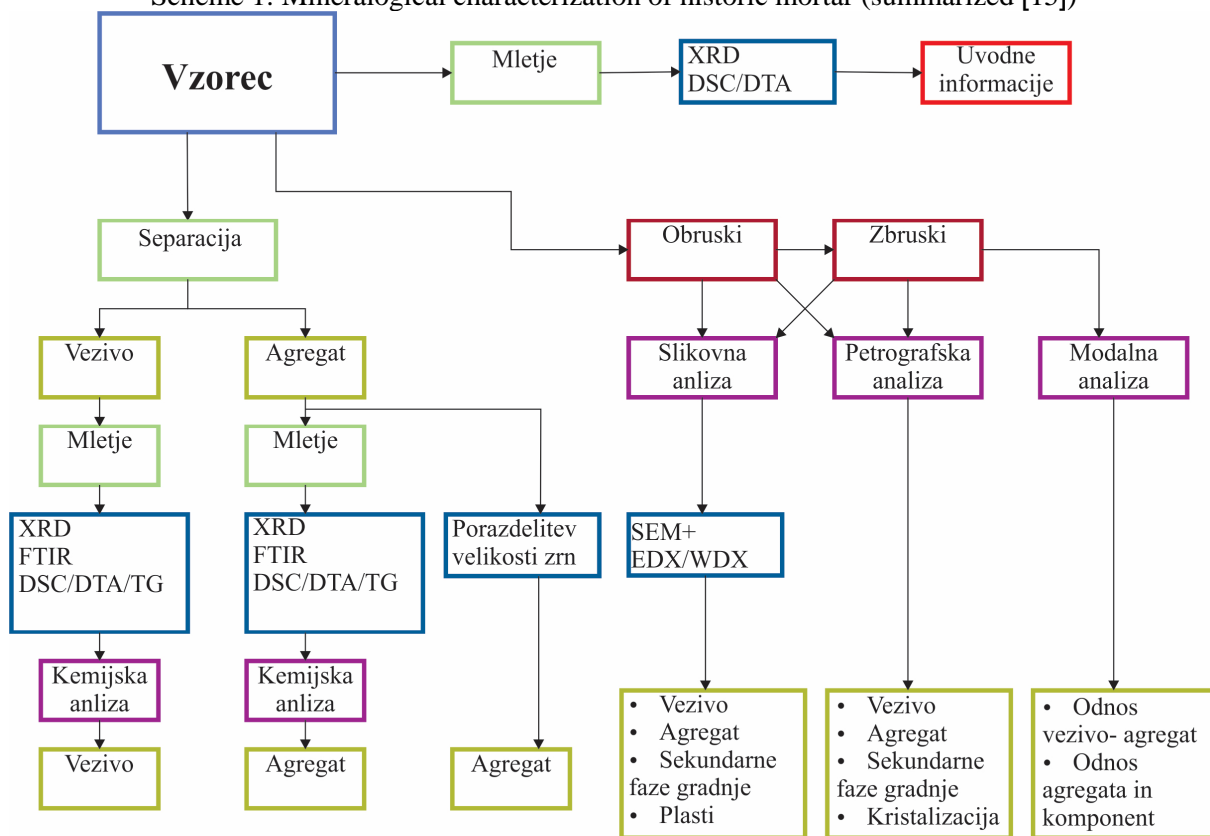
Table 1: Classification of historic mortars

| <i>Po klasifikaciji, povzeti po RILEM, malte delimo na:</i> | <i>Delitev malt glede na mineralno vezivo:</i> |
|---|---|
| 1. malte za štukature; | malta na osnovi apna; |
| 2. malte za omete | malta na osnovi apna in pucolanskih materialov; |
| • <i>tal,</i> | malta na osnovi hidravličnega apna; |
| • <i>sten,</i> | |
| • <i>ostalnih arhitekturnih elementov;</i> | |
| 3. malte kot vezivo pri zidanih konstrukcijah: | malta na osnovi sadre; |
| • <i>gladke,</i> | malta na osnovi gline kot veziva; |
| • <i>reliefne.</i> | malta na osnovi organskega veziva; |
| | malta na osnovi različnih veziv. |

Pri analizi poškodb (damage anyalis) na zgodovinskih objektih avtorji van Hesse et al. [5] in Arioglu in Acun [1] poudarijo pomen karakterizacije zgodovinskih malt kot pomemben del preiskovanja. Prav tako je karakterizacija malt pomembna pri pripravi malt-replik pri prenovi in ohranjanju stavbne dediščine. V prispevkih avtorjev [6-13] so predstavljene študije stanja (case study) materialov z mineralnim vezivom, odvzetih z objekta. Večina avtorjev se je osredotočila le na detajlne preiskave materiala, predvsem na kemijsko-mineraloške lastnosti materiala. V slovenskem prostoru so se avtorji prispevka z naslovom »Mineralogical and microstructural studies of mortars from the bath complex of the Roman villa rustica near Mošnje (Slovenia)« [14] ukvarjali z mineraloško karakterizacijo rimskih malt iz arheološkega najdišča.

Kako naj bi potekalo delo v zvezi z mineraloško karakterizacijo zgodovinskih malt, je predstavljeno v spodnji shemi (Shema 1), ki je povzeta po [15].

Shema 1: Potek mineraloške karakterizacije zgodovinske malte (povzeto po [15])
Scheme 1: Mineralogical characterization of historic mortar (summarized [15])



Preden se lahko lotimo dela na področju karakterizacije zgodovinskih malt, potrebujemo reprezentativni vzorec. Pri vzorčenju zgodovinskih malt smo velikokrat omejeni s številom in količino vzorca. S samim potekom in pomenom vzorčenja in vizualne analize sta se ukvarjala avtorja prispevka »In-situ visual analysis and practical sampling of historic mortars« [16], kjer v zaključku podata proces analize zgodovinske malte v štirih korakih.

Ti koraki so:

1. vizualna analiza in ogled objekta ter določitev mest vzorčenja,
2. izvedba vzorčenja, transport vzorca v laboratorij,
3. laboratorijske analize,
4. zaključki, interpretacija rezultatov in določitev recepture malte za prenovo [16].

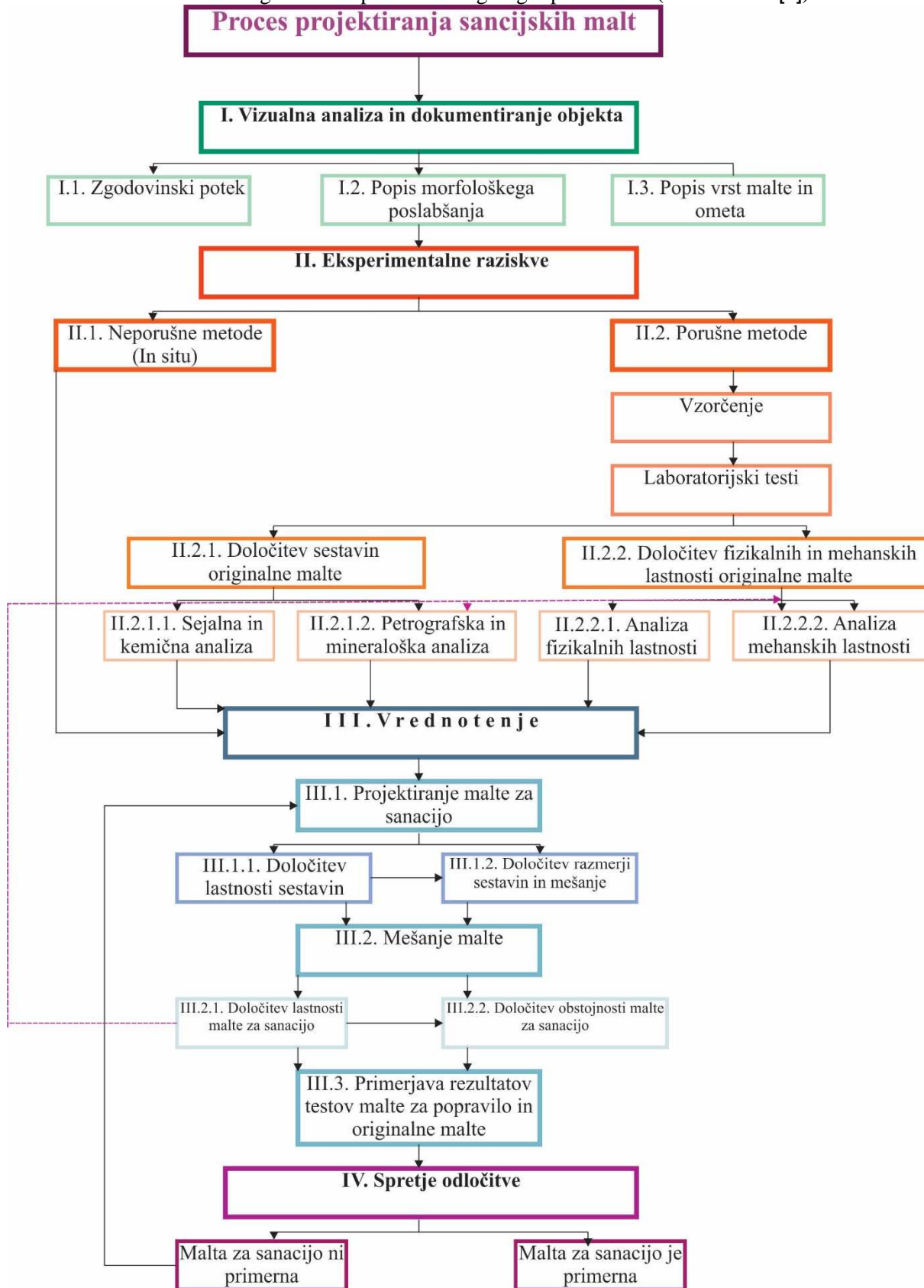
Prav tako so se z metodami in potekom karakterizacije ukvarjali Palomo et al. [3], ki v splošnem poudari pomen vizualne analize, ki ji sledi optična mikroskopija ter detajlne preiskave na vzorcih s pomočjo različnih laboratorijskih tehnik (XRD, DTA, SEM, FTIR itd.). Prav tako se z opisom in pomenom analiz ukvarjata avtorja Hughes in Valek [17]. Posamezne metode preiskovanja, ki se uporabljajo pri preiskovanju materialov kulturne dediščine, je detajlno opisal Artioli [18].

Vse to kaže na velik pomen poznavanja originalnega materiala. Iz pridobljenih rezultatov preiskav dobimo pomembne podatke o tehnologiji gradnje in starosti, ki so primerni predvsem za zgodovinsko dokumentacijo [1]. Podatki, pridobljeni iz karakterizacije historične malte, nam služijo kot osnova za pripravo recepture malte, ki jo bomo uporabili za popravilo. V shemi 2 je predstavljen potek dela pri pripravi mešanic malt za prenovo avtorjev Arioglu in Acun [1], ki temelji na karakteristikah historične malte. Proces je predviden v več korakih. V prvi fazi naj bi potekala vizualna analiza in dokumentacija, v drugi fazi poteka eksperimentalno delo, v tretji fazi poteka ovrednotenje raziskav druge faze in priprava malte, v zadnji oz. četrti fazi se sprejme odločitev, ali je malta primerna za popravilo (restavratorska dela) (Shema 2).

- I. FAZA je vizualni pregled poškodovanosti historičnega objekta. Treba je ugotoviti, kje se nahaja originalna malta. Pomagamo si z odstranjevanjem plasti malte.
- II. FAZA so eksperimentalne metode, ki si sledijo sistematično za določitev sestave malte ter za zasnovo in pripravo malt za popravilo (restavratorska dela). Eksperimentalno delo lahko delimo v dve skupini:
 - *in-situ neporušene teste,*
 - *laboratorijske/porušne teste.**Laboratorijski testi naj bi vključevali kemijske, mineraloške in fizikalne analize ter mehanske teste.*
- III. FAZA je ovrednotenje preiskav in testov.
- IV. FAZA je sprejemanje odločitve [1].

Podoben pristop dela v zvezi s pripravo malt za popravilo je bil predstavljen v okviru delavnic MARE 14, ki so potekale julija 2014 v sklopu vse življenjskega učenja na Aristotle University of Thessaloniki v Grčiji. V praksi je bila izvedena vizualna analiza in ogled (arheološkega najdišča Dion, Grčija), vzorčenje, analize v laboratoriju (stereoskopija, sejalna analiza, XRD in kemična analiza, mehanske preiskave itd.) ter priprava malte za prenovo, ki je bila uspešno uporabljena na samem arheološkem najdišču. Pristop, ki je bil obravnavan na delavnicah (workshop) MARE 14, je potrdil znanje, pridobljeno iz literature, in pravilnost našega pristopa k objektom stavbne dediščine, ki bodo obravnavani v okviru doktorske naloge.

Shema 2: Potek dela pri pripravi malte za prenovo (povzeto po [1])
Scheme 2: Diagram of steps when designing repair mortar (summarized [1])



Kot smo že omenili, kulturna dediščina vključno s stavbno dediščino pomembno vpliva na razvoj kulturne in narodne zavesti na nekem območju, zato je bistvenega pomena njeno ohranjanje in neposredno vključevanje v aktivno življenje. Na propadanje kulturne dediščine vpliva več dejavnikov, poleg klimatskih sprememb in vključitve stavbne dediščine v aktivno družbeno življenje tudi saniranje in/ali restavriranje, izvedeno brez predhodnih analiz stanja ter ugotavljanja in odpravljanja vzrokov, ki so privedli do njenega propadanja. V literaturi se kot glavni vzroki za propadanje stavbne dediščine navajajo sončna radiacija, temperaturna in termalna ekspanzija, termalni premiki, delovanje vlage, soli, zmrzal, veter ter vpliv smoga in prahu [2,19].

Osnovni faktorji degradacije materiala z mineralnim vezivom, ki so vezani na delovanje okolja, so vlaga (*zračna vlaga, dež, sneg, s tal dvigajoča se vlaga*), sol (*izločena iz tal, zraka, samega objekta, zidu*), zračno onesnaževanje, nenehno nihanje temperature in ekstremne temperature, izpostavljenost požarom, dinamična obremenitev (*potresi, veter, vibracije zaradi prometa*) ter posedanje tal [5].

Nekaj faktorjev propadanja malt je podanih v Preglednici 2, hkrati so podani tudi vplivi posameznega faktorja in poškodbe na malti.

Preglednica 2: Faktorji, ki vplivajo na poškodbe historičnih malt (povzeto po [1])
Table 2: Some factors that influence damages of historical mortars (summarized [1])

| <i>Faktor</i> | <i>Vplivi</i> | <i>Poškodbe</i> |
|--|---|---|
| <i>Propadanje zaradi vpliva atmosfere (okolja)</i> | | |
| Kisli dež, ki pride z dežjem ali snegom | Razpad karbonatov | Slaba kohezivnost malte, izluževanje agregata |
| Zmrzovanje/tajanje | Izločanje agregatov | Vodi do razpada malte |
| Izpostavljenost ekstremni količini pare (v primeru ognja) | | Razpad malte |
| Agregat za malto vsebuje delež gline | Nabrekanje drobnih delcev v vlažnem okolju | Razpadanje malte, lokalne izbokline |
| Morska voda, onesnažen zrak, uporaba kontaminiranega (nečistega) materiala | Rast kristalov soli (nitrati, sulfati, kloridi) | Razpad malte, razpoke |
| Rast rastlin | Življenjski cikel rastlin | Biološka degradacija |
| Delovanje organske snovi | Življenje organizmov | Mikrobiološka degradacija |
| <i>Propadanje zaradi popravila, obnove</i> | | |
| Uporaba cementa namesto apna | Povečanje trdnosti, pokanje | Oblikovanje razpok in difuzija vode skozi razpoke (različna |
| Sol iz cementa | »Cvetenje« površine | Razvoj soli |
| Dodajanje umetnih smol | Vpliv, sprememba naravnega režima vodne pare | Odstopanje od površine |

Med navedenimi poškodbami na materialih z mineralnim vezivom predstavljajo pereč problem poškodbe, nastale zaradi delovanja soli. Kristalizacija soli predstavlja enega najpogostejših vzrokov za propadanje poroznih materialov na objektih [20]. Ravno klimatske spremembe in ostale okoljske spremembe so pogosto odgovorne za kristalizacijo soli [21]. Soli prištevamo k evaporitom, katerih splošna definicija je, da so to »kamnine s soljo«, ki se izločajo na površini. Evaporiti vključujejo tako soli kot tudi alkalne zemeljske karbonate [22]. V literaturi se kot soli najpogosteje omenjajo soli karbonatov, kloridov, sulfatov, nitratov in Na, K, Ca, Mg, amonijakovih ter Fe oksidov [23].

Poškodbe, nastale zaradi delovanja soli, se pojavijo tako na zgodovinskih objektih kot tudi na objektih, ki so bile uporabljene pri obnovi (sanaciji) objekta stavbne dediščine. Kristalizacija soli je posledica klimatskih ali okoljskih sprememb [21].

Največ poškodb zaradi delovanja soli nastane zaradi procesa kristalizacije, hidratacije soli in različne termalne ekspanzije soli in sestavin malte [24,25]. Kadar pride do kristalizacije v porah poroznega materiala, lahko ta proces material poškoduje (raztrga) zaradi kristalizacijskega pritiska. Kristalizacijo soli v poroznem materialu lahko zasledimo v obliki kristalov, ki se pojavijo na površini materiala (eflorescenca) ali pod površino materiala (subeflorescenca). Kristalizacija, ki poteka pod površino poroznega materiala, je podobna kristalizaciji na površini [25]. Soli, ki imajo omejeno topnost, se začasno pokažejo na površini v primeru suhega vremena z nizko vlažnostjo. Soli z višjo topnostjo pa težijo k obstoju v raztopini in raje privlačijo več vode, te soli so higroskopične [25].

Na površini poroznega materiala lahko zasledimo različne oblike sveže kristaljene soli. Sol se najpogosteje pojavi v obliki prizme, iglic ali kot lasje tankih kristalov, ki jih imenujemo »bradati kristali«. Prav tako lahko sol, prednostno slabše topna sol, na površini tvori skorjo kompaktnih zrn igličaste, stebričaste ali izometrične oblike [23].

Vir soli za akumulacijo v zidu so ioni, ki so se izločili iz kamnin, tal, naravnega kamna in materiala, ki je uporabljen pri gradnji (malte, opeke). Viri soli so različni, avtor Winkler [25] omenja nekaj virov soli. Ioni lahko izvirajo ali se izločijo:

- kot topni ioni prisotni v kamnini,
- kot ioni, ki izvirajo iz tal,
- kot ioni, ki izvirajo iz morja (prša),
- kot ioni, nastali s kemičnimi reakcijami,
- kot ioni, ki so posledica propadanja zgodovinskih materialov [25].

Kot transportno sredstvo služi voda vseh vrst [23].

Avtor Zehnder [21] v svojem prispevku poudari pomen periodičnega spremljanja (monitoring) poškodovanega objekta (zidne poslikave, zidu), dokumentiranje ter seveda vzorčenje soli. Vzorci soli naj bi bili najprej preiskani s pomočjo binokularnega mikroskopa, kasneje pa sledi polarizacijska mikroskopija in kemična analiza vzorca. Hkrati je treba spremljati tudi klimo (temperaturo in vlago) na preiskovanem objektu [21]. Vrsta soli in njena koncentracija nam dasta informacijo o viru soli [26].

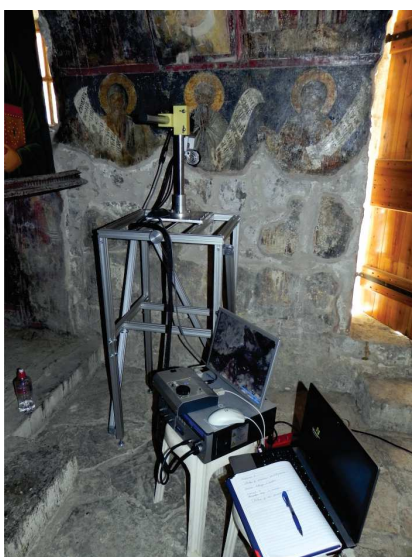
Ob pregledu literature zasledimo, da je veliko avtorjev, ki se ukvarjajo s poškodbami materiala, ki se večinoma posvetijo le eni težavi. Objava iz leta 2010 [27] prikazuje celovitejši pristop k obravnavanju

poškodb materialov z mineralnim vezivom na objektih stavbne dediščine. Ukvarja se s kemijsko-mineraloški študijami soli v celotnem kompozitu, sestavljenem iz opečnih zidakov, malte za zidanje in ometa.

2.2.1 3D optični mikroskopski sistem HIROX KH 3000

Razvoj opreme za neporušne metode preiskav v zadnjih letih je omogočil učinkovito izvedbo določenih preiskav na objektu (in-situ), v realnih pogojih in na večjem številu preskusnih mest [28]. Pod pojmom »ne-destruktivne metode« ali neporušne metode srečamo metode, ki jih lahko uporabljamo pri preiskavah materiala ali konstrukcij brez negativnega vpliva nanje (poškodb, brez spremembe na samem preizkušancu) [2]. Naj omenimo nekaj neporušnih metod, to so radiografija, termografija, akustične metode, geotehnične metode itd. [2]. Sami smo na objektih stavbne dediščine uporabili 3D optični mikroskop HIROX KH 3000, (v nadaljevanju »mikroskopski sistem HIROX 3D«), z namenom uporabe mikroskopskega sistema kot neporušne metode pri preiskavi arhitekturnih površin objektov kulturne dediščine, predvsem tistih, pri izdelavi katerih so bili uporabljeni materiali z mineralnim vezivom.

Prednost mikroskopskega sistema HIROX 3D je, da nam omogoča izvajanje mikroskopskih analiz tako v laboratoriju kot tudi na terenu, saj je prenosen. Povečan obseg in-situ meritev na terenu omogoča posebej zasnovan in izdelan podporni in nosilni sistem, razvit v okviru CfC projekta na Katedri za preskušanje materialov in konstrukcij UL FGG. Podporni in nosilni sistem omogoča izvajanje mikroskopskih analiz do višine 2 m (Slika 1). Mikroskopski sistem HIROX vključuje prenosni leči: makro lečo s povečavo 0–50x in z globinsko ostrino ∞ –3 mm ter lečo s povečavo 50x–400x in z globinsko ostrino 13–0,2 mm. Del opreme je tudi neprenosna leča s povečavo 350x–700x in z globinsko ostrino 40–08 μ m, ki se uporablja izključno pri laboratorijskih preiskavah. Pri leči, ki ima povečavo 50 x–400 x, so na voljo tudi številni adapterji (difuzor, vrtljiva glava, analizator itd.), ki nam omogočajo dodatne ali razširjene analize poškodb. S pomočjo vrtljive glave (kot opazovanja lahko spreminjamo med 25 in 55 stopinj) je možno opazovanje s strani pri položaju leče vzporedno s površino. Sistem je nadgrajen še z enoto motoriziranega stojala z minimalnim premikom 0,05 μ m, ki omogoča slikanje v več korakih in s tem izdelavo 2D (multi-fokus) ali 3D slik. Na voljo so tudi orodja za merjenje dolžine, obsega, ploščine, kotov itd. [29,30].



Slika 1: Mikroskopski sistem HIROX KH 3000 (Kreta, september 2011)
Figure 1: Microscope system HIROX KH 3000 (Crete, September 2011)

V literaturi [1,3] se omenja pomen vizualne analize samega objekta pred začetkom preiskav in vzorčenjem. Zato je bila osnovna ideja uporabe mikroskopskega sistema HIROX 3D ravno detajlna vizualna analiza (»mikro vizualna analiza«) arhitekturnih površin ter ugotavljanje prednosti uporabe mikroskopskega sistema HIROX 3D in opravljenih analiz ter omejitev opreme. Kolikor nam je znano, drugi raziskovalci podobnih analiz na objektih za zdaj še niso opravili. S pomočjo mikroskopskega sistema smo uspešno detektirali različne poškodbe na različnih materialih, ki se pojavljajo v objektih stavbne dediščine. Mikroskopski sistem se je uspešno obnesel tudi pri monitoringu poškodb skozi časovno obdobje ali pri spremembi okoljskih pogojev. Analizirali smo poškodbe, kot so razpoke različnih dimenzij, nabrekanje, razvoj soli na površini, biodegradacija, luščenje barvne plasti itd. Detajlno poročilo o rezultatih opravljenih analiz je podano v [31]. Tipične poškodbe in njihova analiza je zgoščeno predstavljena tudi v Preglednici 3.

V nadaljevanju bomo izpostavili izbrane primere analiz, opravljenih s mikroskopskega sistema HIROX 3D, s katerimi bomo pokazali prednosti in omejitve mikroskopskega sistema HIROX 3D.

Merjenje širine razpok na freskah smo izvajali na Gradu Brežice (Priloga A, Slika 1) in v Katedrali sv. Petra na Kreti (Priloga A, Slika 2). Meritve na brežiškem gradu in v Katedrali sv. Petra, in pred tem na freski v Dubrovniku [31], so pokazale, da lahko s pomočjo 3D posnetka razpoke, topografske slike razpoke in profila ocenimo, ali je razpoka površinska ali se razprostira v globino, tudi čez nosilni zid.

Namen monitoringa širine razpok v Katedrali sv. Petra (Priloga A, Slika 2) je bil ugotavljanje sprememb, ki bi lahko nastopile na površini poškodovanih fresk preko noči. Relativna vlaga zraka v cerkvi je bila v povprečju 63 %, relativna vlaga merjena na površini sten je bila 66 %, notranja temperatura zraka je bila 28,7 °C, zunanja temperatura pa 34 °C. Kot je razvidno iz Slike 2, v Prilogi A, se širina razpoke, merjena na dveh različnih mestih, preko noči ni spremenila. Dobljene razlike v širini razpoke so znotraj merilne negotovosti uporabljene metode. Ocenjujemo, da zaradi relativno visoke togosti mineralnih materialov, hitrih sprememb v širini razpok ne moremo pričakovati. Realno je, da na tovrstnih materialih zaznamo razlike na dolgi rok, vendar se postavlja vprašanje, ali so te spremembe le posledica klimatskih sprememb, ali pa vplivajo še drugi dejavniki. Za konkreten objekt na primer dinamične obremenitve zaradi prometa, saj potekata tik ob katedrali kar dve cesti.

Da je mikroskopski sistem HIROX 3D sposoben zaznati hitre spremembe odzivov zaradi klimatskih sprememb smo potrdili na lesenih artefaktih z barvnim slojem ali pozlato, na detajlu pozlačenega oltarja (Priloga A, Slika 3). Na Sliki 3, v Prilogi A vidimo isto poškodbo pozlačene lesene površine popoldne (Priloga A, Slika 3, levo) in zjutraj naslednjega dne (Priloga A, Slika 3, desno). Zaradi razlike v temperaturi in relativni vlagi med dvema meritvama je bil odmik konice odstopljenega dela pozlate od točke, kjer je bila konica pozicionirana, preden je prišlo do ločitve (poškodbe), za 136 µm večji zjutraj, kot je bil popoldan prejšnjega dne. Pospešene preiskave v klimatski komori, opravljene na sliki na leseni podlagi so pokazale, da je mikroskopski sistem HIROX 3D sposoben izmeriti tudi spremembo hrapavosti površine zaradi spremembe pogojev okolja (temperature in relativne vlage).

Dokaz, da lahko restavratorski posegi predstavljajo vir dodatnih poškodb, je tudi ugotovitev, do katere smo prišli izključno zaradi uporabe mikroskopskega sistema HIROX 3D na poškodovanih poslikavah v cerkvi Agios Fanoyrios Valsamonero na Kreti. V vsaki luknjici, skozi katere so restavratorji stabilizirali freske z nekonstrukcijskim injektiranjem, smo našli pajka in gnezdo [31]. V Katedrali sv. Petra na Kreti in v Cerkvi sv. Treh kraljev na Pohorju pa smo s 3D mikroskopom na delih, kjer je bila kombinacija površinsko kristaliziranih soli in lišajev, videli tudi žive organizme (Preglednica 3). Živi organizmi, ki

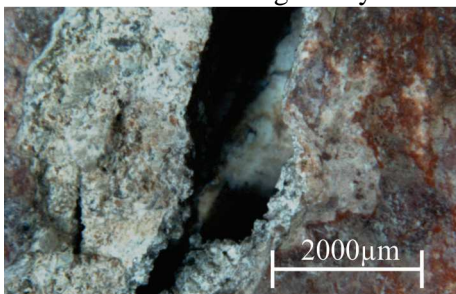
živijo v ali na površini poslikanih ometov ali drugih ometov z arhitekturno vrednostjo, so vir dodatnih poškodb arhitekturnih površin z umetniško vrednostjo in/ali njihove podlage. Žive organizme smo z mikroskopskim sistemom HIROX 3D videli in posneli tudi v Cerkvi sv. Margarete v Roggersdorfu, in sicer na vzorcu olja na platno, izdelanem z zgodovinsko tehniko. Restavratorji so na podlagi vizualnega pregleda ocenili, da gre za plesen, z mikroskopskim sistemom HIROX 3D pa smo ugotovili prisotnost bub – vmesne faze pri razvoju žuželk (Preglednica 3).

Restavratorji, ki so sodelovali pri preiskavah na cerkvah na Kreti, so bili prepričani, da bomo lahko s pomočjo 3D mikroskopa spremljali odziv razpok na spremembe v klimatskih pogojih ter kristalizacijo in raztapljanje soli na površini sten zgodovinskih stavb že znotraj 24 ur, tako dolgo so preiskave na eni cerkvi potekale. Izkazalo se je, da se mineralni materiali ne odzivajo tako hitro na spremembe v klimatskih pogojih, kot se na primer les. Da bi ugotovili, ali je z mikroskopskim sistemom HIROX 3D sploh možno izvajati monitoring faznih sprememb soli na stenah, smo izvedli pospešen test v Katedrali sv. Petra na Kreti, na enem preskusnem mestu z depoziti soli, za katero nam je odgovorna konservatorka dala dovoljenje. Najprej smo posneli površino z depoziti soli (Priloga A, Slika 4, zgoraj levo). Nato smo kristale soli raztopili v destilirani vodi, s pomočjo mokre krpe, in ponovno posneli isto površino (Priloga A, Slika 4, spodaj levo). Vidimo, da smo večino kristalov soli raztopili. Po odstranitvi površinske vode z raztopljenimi solmi (sušenju površine) smo isto površino tretjič posneli z mikroskopskim sistemom HIROX 3D (Priloga A, Slika 4, spodaj desno). Na sliki vidimo manjše kristale soli, ki se niso raztopili v pospešenem in-situ testu. Poskus je sicer potrdil, da z mikroskopskim sistemom HIROX 3D lahko tudi na terenu spremljamo raztapljanje in kristalizacijo soli, vendar le na dolgi rok in če klimatske spremembe procese omogočajo. Tega nismo mogli potrditi, saj se na Kreto nismo vrnili, da bi tam ponovno opravili preiskave in hipotezo potrdili, ker za to ni bilo na voljo finančnih sredstev. Izbrali smo drugo pot, in sicer smo zasnovali nov pospešen test, ki omogoča spremljanje poškodb na površinah ometov zaradi kristalizacije in raztapljanja soli s pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D. Test in rezultati so predstavljeni v poglavju 2.5.

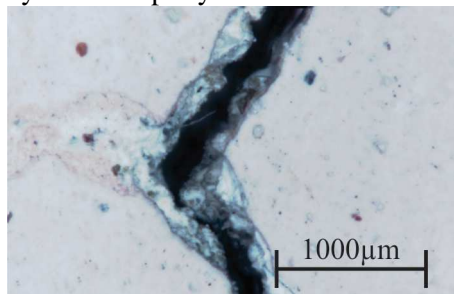
Prednost mikroskopskega sistema HIROX 3D se pokaže tudi pri vzorčenju, saj smo velikokrat na objektih stavbne dediščine omejeni z velikostjo in s številom vzorcev, zato je toliko bolj pomembno, da vzamemo vzorec, ki je reprezentativen in nam pokaže celotno sliko stanja ter tako dobimo čim več potrebnih informacij. S pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D lahko lažje določimo reprezentativno mesto vzorčenja, odvzamemo minimalno potrebno količino vzorca ter posnamemo stanje pred in po vzorčenju.

Zaključimo lahko, da je 3D mikroskopski sistem HIROX v kombinaciji s podpornim in nosilnim sistemom učinkovita metoda za analizo, detekcijo in spremljanje poškodb na različnih histričnih materialih. Omogoča nam opazovanje in-situ na mikro nivoju, prav tako pa na samem mestu takoj dobimo 3D posnetek ali multifokus sliko oz. opravimo meritve z vrtljivo glavo, ki jih dokumentiramo s pomočjo filma. Poudariti je treba predvsem to, da se preiskava izvede brez stika s površino, kar se izkaže za pomembno dejstvo pri preiskavah fresk, pozlat, štukatur itd.

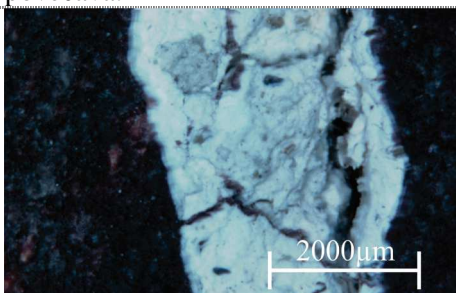
Preglednica 3: Poškodbe, posnete z mikroskopskim sistemom HIROX
Table 3: Damage analyses made by microscope system HIROX



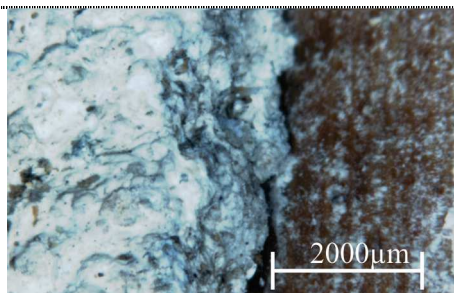
Razpoka na freski v katakombi (Katedrala Blažene device Marije, Dubrovnik). Uporabljena je 50x povečava.



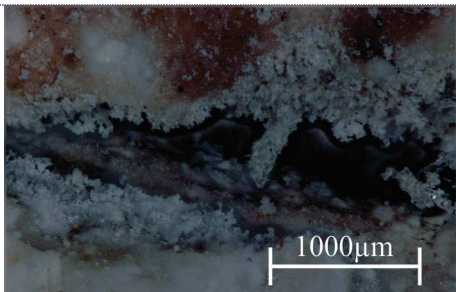
Razpoka na freski. Grad Brežice, kapela. Uporabljena je 100x povečava.



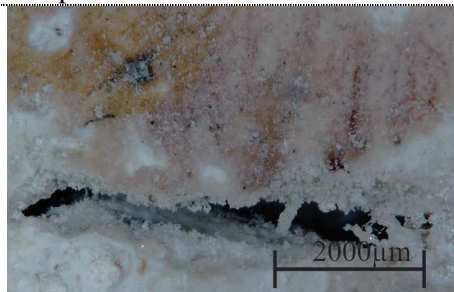
Efekt nabrekanja površine freske. Grad Brežice, viteška dvorana. Uporabljena je 50x povečava.



Stik mineralne podlage freske s podlago iz trstičja. Grad Brežice, viteška dvorana, strop. Uporabljena je 50x povečava.



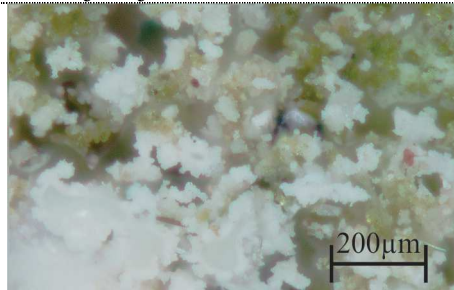
Razpoka s kristali soli. Katedrala sv. Petra, Heraklion, Kreta. Uporabljena je 100x povečava. Posnetek je nastal 18. 7. 2011 popoldan.



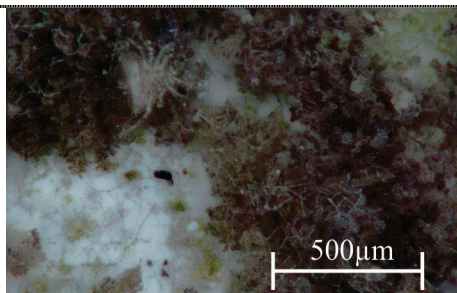
Razpoka s kristali soli. Katedrala sv. Petra, Heraklion, Kreta. Uporabljena je 50x povečava. Posnetek je nastal 19. 7. 2011 zjutraj.



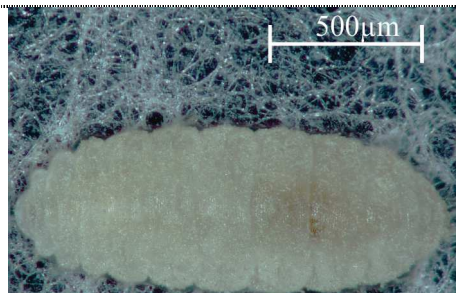
Dva tipa soli na ometu. Katedrala sv. Petra, Heraklion, Kreta. Uporabljena je 200x povečava.



Razvoj soli in biodegradacije na ometu. Katedrala sv. Petra, Heraklion, Kreta. Uporabljena je 300x povečava.



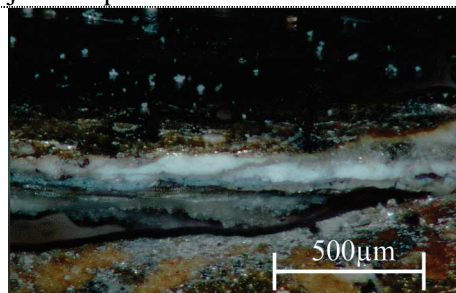
Biodegradacija. Cerkev sv. Treh kraljev, Pohorje. Uporabljena je 200x povečava.



Buba na barvni plasti. Cerkev sv. Margarete v Roggersdorfu, Holtzkirchen, Bavarska. Uporabljena je 200x povečava.



Odstopanje lesa s pozlato na oltarju. Cerkev sv. Margarete v Roggersdorfu, Holtzkirchen, Bavarska. Uporabljena je 50x povečava.



Odstopanje lesa s pozlato na oltarju. Vidne posamezne plasti. Cerkev sv. Margarete v Roggersdorfu, Holtzkirchen, Bavarska. Uporabljena je 200x povečava.

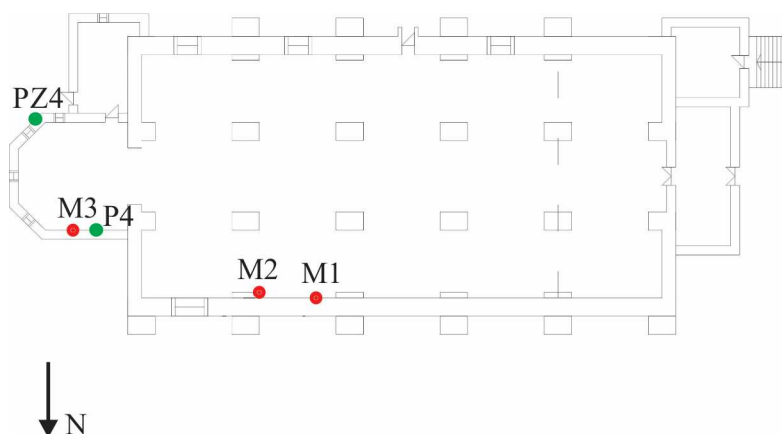
2.3 Objekti stavbne dediščine

2.3.1 Cerkev sv. Treh kraljev, Planina pod Šumikom, Pohorje

Cerkev sv. Treh kraljev je bila zgrajena na začetku 16. stoletja v gotsko-renesančnem slogu in se nahaja na Planini pod Šumikom na območju Pohorja. Leži na nadmorski višini 1188 metrov, v bližini smučišč. Leta 1992 je bila razglašena za spomenik lokalnega pomena (EŠD 3447). Cerkev je triladijska, z zvonikom in mežnarijo na zahodni strani ter prezbiterijem in zakristijo na vzhodni strani (Slika 2). Triosminsko zaključen prezbiterij obkrožajo stopnjevani oporniki. Prezbitenij je rebrasto obokan. V notranjosti so ladje enako visoke in križno obokane, delijo jih šilasti loki, ki slonijo na masivnih stolpih. Tla so ilovnata [32].

Območje Pohorja spada v varovano območje Natura 2000. Glede na geografsko delitev Slovenije uvrstimo Pohorje v predalpsko regijo [33], ki leži nekako na prehodu iz alpskega v predalpski svet. Po podatkih Agencije RS za okolje je znašala povprečna letna temperatura zraka med leti 1971 in 2000 od 4 do 6 °C, povprečna julijska temperatura je od 14 do 16 °C, januarska pa od -4 do -2 °C [34]. Padavinski režim je subkontinentalen, v povprečju pade od 1100 do 1700 mm padavin na leto [33].

Osrednji del Pohorja gradijo magmatske kamnine, ki so na območju Slovenije vezane na dve geotektonski okolji [35]. Terciarni vdori magme spremljajo cono Periadriatskega šiva in tektonostratigrafske enote Vzhodnih Alp [35], kamor spada tudi območje Pohorja. Iz poenostavljene geološke karte Pohorja, Koblanskega in Železnokapelske magmatske cone [35] je razvidno, da osrednjemu delu pohorskega kompleksa pripada osrednji granodioritni del in manjši dacitni del na severozahodu [36]. Na obronkih Pohorja so prisotne metamorfne kamnine pohorske serije. Značilni predstavnik pohorske serije je gnajs. Prevladuje dvosljudni, muskovitnbiotitni gnajs, ki prehaja ponekod v blestnik [37]. Posledično so na kamninah na območju Pohorja nastala distrična rjava tla, ki so kislja, povprečni pH zgornjega horizonta je praviloma od 4,6 do 5,5 [33,38].



Slika 2: Merilna mesta
Figure 2: Measurement points

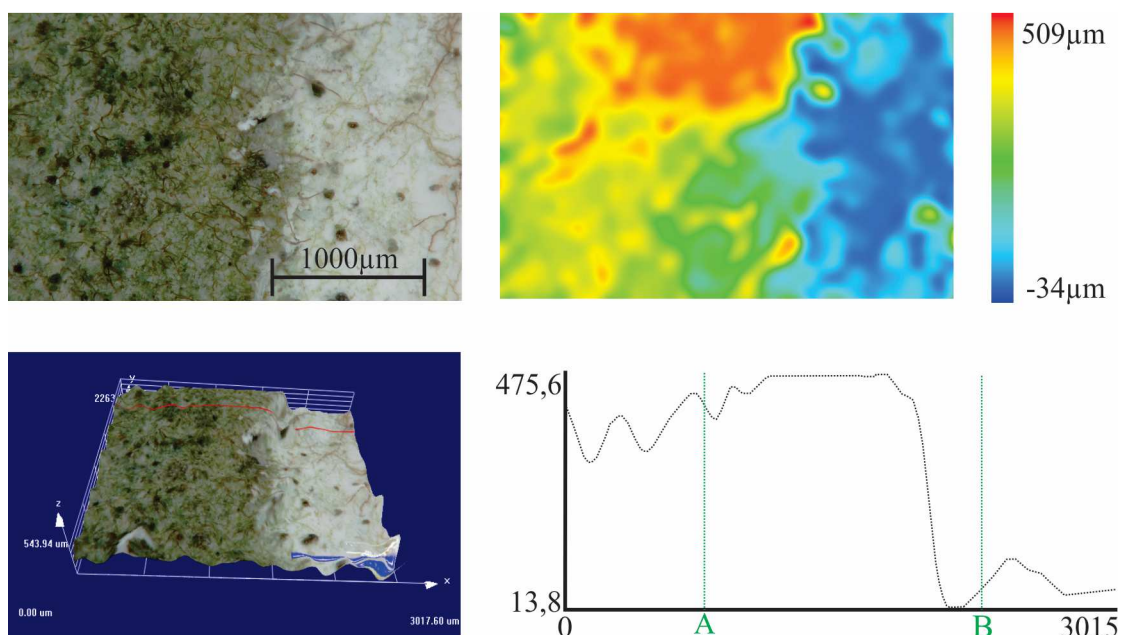
2.3.1.1 Mikroskopska analiza

2.3.1.1.1 Mikroskopska analiza s sistemom HIROX

Septembra 2011 je bila na objektu opravljena vizualna in mikroskopska analiza z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Na objektu se pojavijo predvsem poškodbe, ki so posledica delovanja organizmov (biodegradacija). Biodegradacija je izrazitejša na severni steni objekta. Poleg tega zasledimo tudi odpadanje in ekspanzijo notranjih in tudi zunanjih ometov. Opažene so bile tudi poškodbe (razpoke) na konstrukciji, ki pa niso bile predmet naših analiz. Pri pregledu arhivskega slikovnega gradiva lahko opazimo enak tip poškodb kot danes. To so poškodbe nastale zaradi delovanja organizmov (biodegradacija), poškodbe nastale zaradi delovanja soli, poškodbe nastale zaradi vlage; več o tem je predstavljeno v diplomskem delu z naslovom »In-situ in laboratorijske preiskave historičnih malt«, pri katerem sem sodelovala kot somentorica [39], ter v prispevku »Analiza stanja stavbne dediščine na primeru Cerkve sv. Treh kraljev« [40].

Na Sliki 2 so označena merilna mesta in mesta odvzetih vzorcev za laboratorijske preiskave z optično mikroskopijo, XRD in TGA. Vzorci so bili odvzeti z močno poškodovanih delov ometa tako, da do dodatnih poškodb zaradi odvzema vzorcev ni prišlo.

Vizualna in mikroskopska analiza s pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D je potekala na treh merilnih mestih, ki se nahajajo na severni steni (Slika 2). Na merilnih mestih 1 (M1) in 3 (M3) smo opazovali napredovanje biodegradacije. Na merilnem mestu 2 (M2) je bila detektirana kristalizacija soli. Na Sliki 3 je predstavljeno merilno mesto M1, kjer se iz multifokus slike nazorno vidi napredovanje biodegradacije na na videz še nepoškodovane dele. Viden je preplet koreninskega sistema in razvoj organizma (verjetno lišaja).



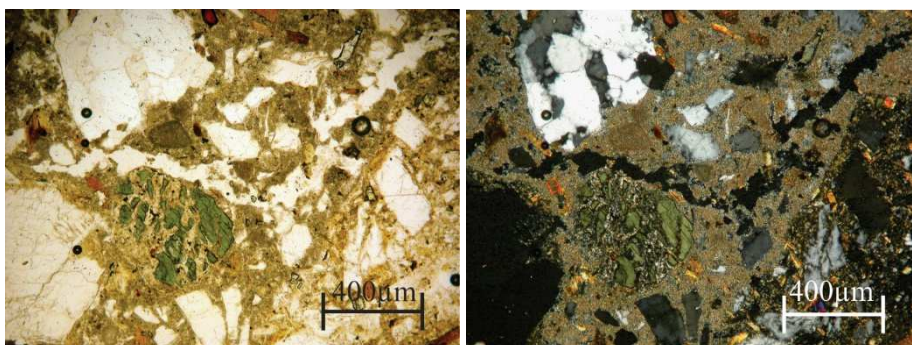
Slika 3: Širjenje biodegradacije, merilno mesto M1, 100x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Topografija površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)
Figure 3: Biodegradation, measurement point M1, 100x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right)

Iz topografije površine (Slika 3, desno zgoraj) je razvidno, da so deli, kjer je biodegradacija razvita v večjem obsegu, višji (za okrog 450 μm) in so obarvani rdeče oranžno, medtem ko so na videz še ne nepoškodovani deli obarvani z modro barvo. Enako je razvidno iz 3D slike in profila (Slika 3). Kot smo že omenili, smo biodegradacijo spremljali tudi na merilnem mestu M3, kjer smo detektirali dve različni vrsti organizmov (lišajev) in delovanje pajkovcev (Preglednica 3).

2.3.1.1.2 Optična mikroskopija

Optična mikroskopija z namenom karakterizacije in določitve vzrokov propadanja historične malte je bila izvedena na vzorcu PZ4 (Slika 2). Uporabljen je bil polarizacijski optični mikroskop NIXON Eclipse E 200 za preiskave na zbruskih. Zbruski so bili delno obarvani z alizarin rdečim barvilom.

Vzorec PZ4 je homogen, kar pomeni, da zrna agregata v vzorcu niso orientirana in so enakomerno porazdeljena po vsem vzorcu. Razmerje med agregatom, vezivom in porami je ocenjeno [41] na 40:40:10 ($A_g:V:P = 40:40:10$). Zrna agregata so različnih dimenzij in oblik. Velikost zrn je od nekaj μm do nekaj mm, vsa zrna so oglata. Po mineralni sestavi je agregat heterogen. Mineralna sestava po zastopanosti v vzorcu je sledeča, največ je kremen, sledijo plagioklazi, biotit, muskovit, rogovača in opak mineral, kar je potrdila tudi XRD analiza vzorca PZ4. V groben lahko rečemo, da je agregat odvzet iz okoliških kamnin (metamorfne in magmatske kamnine). Vezivo je na osnovi apna. Pore se pojavijo v različnih oblikah in se pogosto združujejo v razpoke (Slika 4). Posebnosti na vzorcu ni opaziti. V vzorcu PZ4 minerala sadre nismo opazili.



Slika 4: Mikroskopska slika vzorca PZ4, 5x povečava, PPT (levo). Mikroskopska slika vzorca PZ4, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 4: Microscopic image of sample PZ4, 5x magnification, PPT (left). Microscopic image of sample PZ4, 5x magnification, XPT (right)

2.3.1.2 XRD analiza

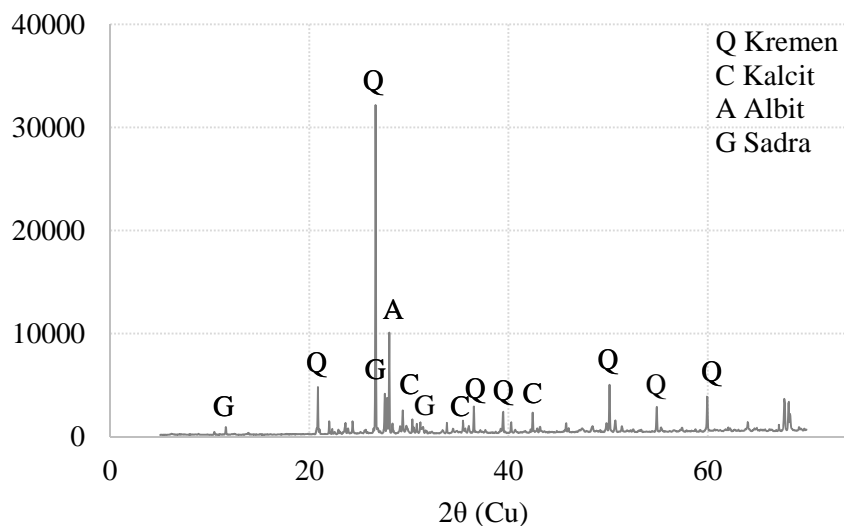
XRD analiza je bila opravljena na vzorcih PZ4 in P4. Podatki XRD so bili zbrani na 197 PANalytical X'Pert PRO MPD difraktometru z $\theta-2\theta$ in obratovnih pogojih 45 kV in 40 mA. Oba omenjena vzorca sta polimineralna in kot minerali v vzorcu prevladujejo kremen, albit, muskovit in kalcijev karbonat. Minerala kremen in albit sta gradnika magmatskih in metamorfnih kamnin, medtem ko mineral kalcit v vzorcu dokazuje, da je vezivo na osnovi apna.

Vzorec P4 je bil odvzet v bližini merilnega mesta M3 (Slika 2), kjer smo zasledili poškodbe nabrekanja ometa (Slika 5). V bližini mesta vzorčenja nismo zasledili kristalov soli na površini zidu.

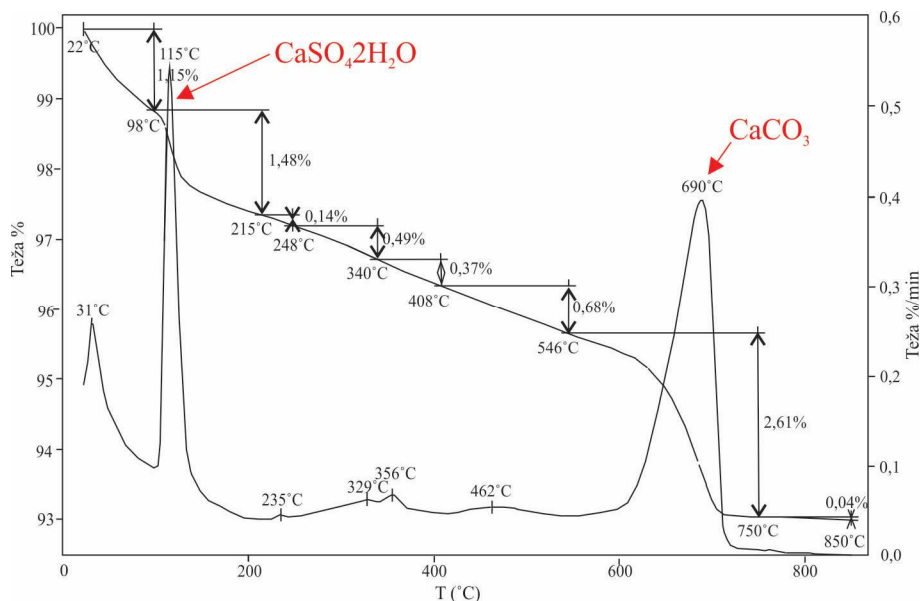
Rezultati XRD vzorca P4 so predstavljeni na Sliki 6, rezultati TGA analize pa na Sliki 7. S pomočjo XRD in TGA analize je bila v tem vzorcu detektirana sadra, ki predstavlja tudi najverjetnejši razlog za ekspanzijo in pripadajoče poškodbe ometa.



Slika 5: Mesto odvzetega vzorca P4
Figure 5: The place of taken sample P4



Slika 6: XRD analiza vzorca ometa P4
Figure 6: XDR analysis of sample P4



Slika 7: TGA analiza vzorca ometa P4
Figure 7: TGA analysis of sample P4

2.3.1.3 Diskusija

Cerkev sv. Treh kraljev leži na nadmorski višini 1188 metrov in se nahaja nekako na prehodu iz alpskega v predalpski svet s specifičnimi klimatskimi pogoji (dokaj nizka povprečna letna temperatura ter veliko padavin). Tla v cerkvi so ilovnata. Pregled arhivskega gradiva in vizualna analiza objekta sta pokazala, da se poškodbe, kot so biodegradacija, odpadanje in ekspanzijske poškodbe ometa ter razvoj soli, ponavljajo kljub obnovitvenim posegom na objektu v preteklosti.

Rezultati optične mikroskopske analize in XRD analize so pokazali, da je bilo pri maltah (ometih) uporabljeno vezivo na osnovi apna, agregat pa sestavljajo različni predstavniki metamorfnih in magmatskih kamnin, ki se nahajajo na območju Pohorja. Predvidevamo, da so pri pripravi malte uporabili agregat, odvzet iz okolice objekta, najverjetneje iz bližnjih potokov ter ga presejali na ustrezne frakcije. Mineraloških sprememb v smislu reakcije med zrni agregata in vezivom na vzorcih ni opaziti. Razlog za poškodbe, nastale zaradi nabrekanja, pripišemo razvoju sadre, kar so pokazali tudi rezultati XRD in TGA analize.

Ostale poškodbe, kot so razvoj biodegradacije, razvoj soli, odpadanje ometa, pripišemo visoki vlagi, saj vlaga s tal, ki so ilovnata, neposredno vdira v zid.

2.3.2 Bazilika sv. Petra, Heraklion, Kreta, Grčija

Bazilika sv. Petra v Heraklionu je del dominikanskega samostana in leži v samem centru mesta Heraklion, neposredno ob obali morja. Na prvoten načrt bazilike je vplivala predvsem cistercijanska arhitektura iz 12. stoletja, skozi zgodovino je bila bazilika večkrat rekonstruirana. V 18. stoletju je bila cerkev spremenjena v mošejo, v tem obdobju pa se je porušila tudi streha in pretežen del severnega in zahodnega zidu. Zaradi tega je bila bazilika in njena notranjost zadnjih nekaj let neposredno podvržena vplivom morskega okolja. Rekonstrukcija in restavracija objekta je potekala od leta 2007 do 2009.

Mesto Heraklion ima značilno mediteransko klimo z značilnimi milimi zimami in relativno vročimi suhimi poletji. Povprečna januarska temperatura mesta znaša 12 °C, medtem ko povprečna julijska temperatura znaša 26 °C [42]. Povprečna količina padavin zanaša okoli 400 mm [42]. Po geološki karti, ki je dostopna na portalu ONE (One Geology Portal) [43], se na območju Herakliona nahajajo kamnine kvartarne starosti.

Meritve na baziliki smo izvedli v okviru projekta CfC v obdobju med 18. in 22. 7. 2011.

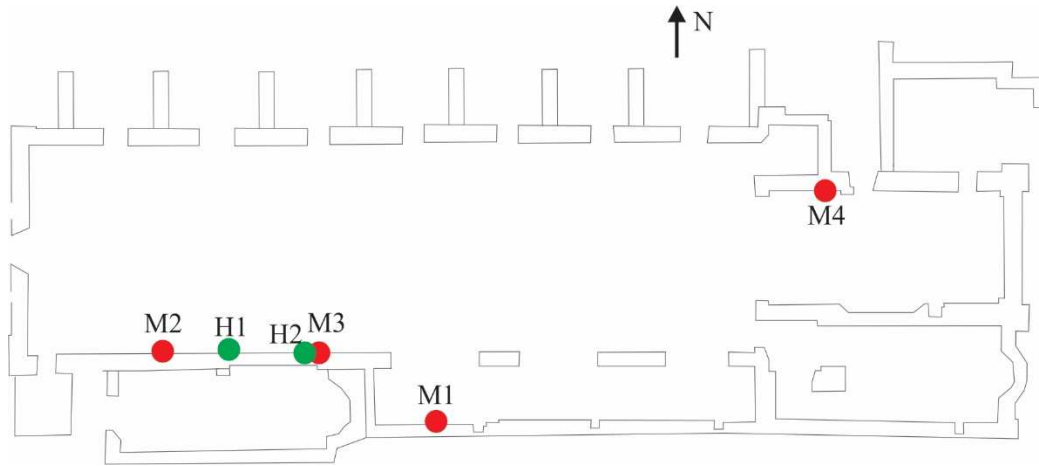
Kljub izvedeni rekonstrukciji in restavriranju notranjosti bazilike, se na objektu pojavljajo predvsem poškodbe, ki so posledica transporta in kristalizacije soli. Tovrstne poškodbe so najbolj prizadele ohranjene stenske poslikave (freske).

2.3.2.1 Mikroskopska analiza

Mikroskopsko analizo smo na objektu opravili na štirih merilnih mestih (Slika 8). V sklopu projekta CfC so sočasno na objektu potekale tudi meritve temperature in relativne vlage.

Na merilnih mestih M1 in M3 so ostanki stenskih poslikav (fresk) (Slika 9), ki so močno poškodovane zaradi razvoja soli. Na vseh merilnih mestih smo detektirali razvoj soli. Na merilnih mestih M2 in M4 so poleg poškodb, nastalih zaradi delovanja soli, še poškodbe, nastale zaradi biodegradacije, katere vzrok je tako delovanje rastlin kot živali. Na merilnem mestu M2 smo zaznali delovanje pršic (*Acarina*).

Na Sliki 10 je prikazana razpoka in razvoj soli na površini freske merilnega mesta M1. Vidni so kristali soli, ki se izločajo vzdolž razpoke, kristale opazimo tudi ob robu razpoke in na površini freske. Z namenom spremljanja sprememb zaradi vpliva različnih pogojev okolja (temperature in relativne vlage), smo na površini freske opravili meritve širine razpoke v dveh zaporednih dneh. Prva meritev je bila opravljena v popoldanskih urah prvega dneva, druga pa v jutranjih urah naslednjega dne. Meritve so pokazale, da tekom noči ni prišlo do bistvenih sprememb v širini razpoke, prav tako ni prišlo do sprememb na sami površini freske v smislu spremembe v obliki in velikosti kristalov soli. Rezultati posameznih meritev in primerjave med prvo in drugo meritvijo so predstavljene v Prilogi A in v prispevku [30].

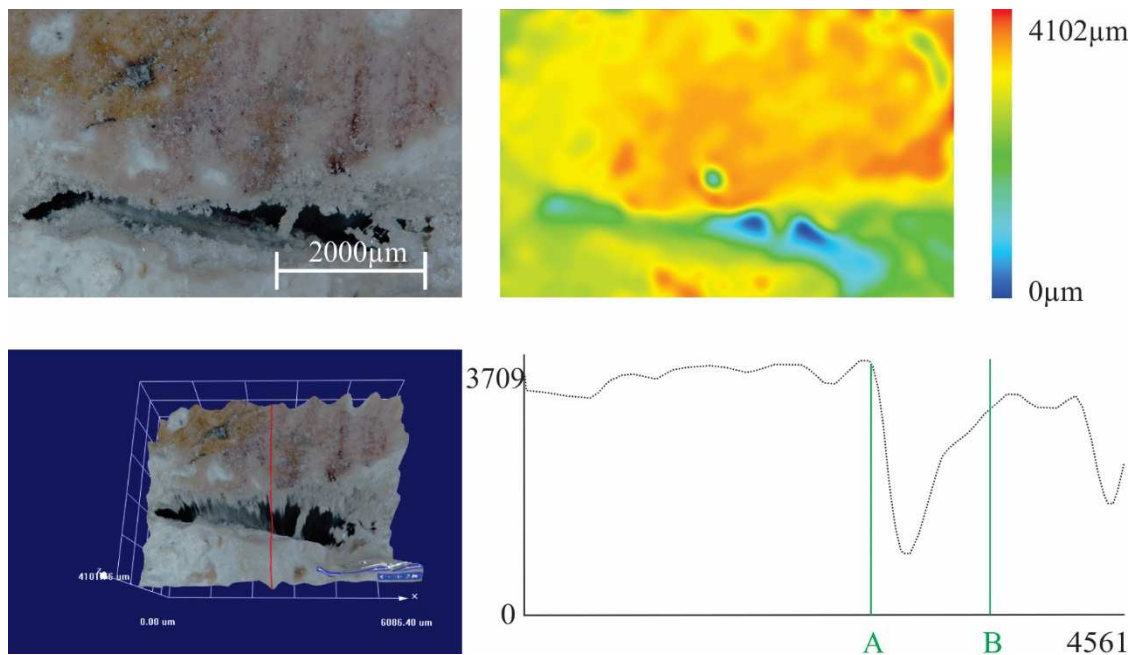


Slika 8: Merilna mesta
Figure 8: Measurement points



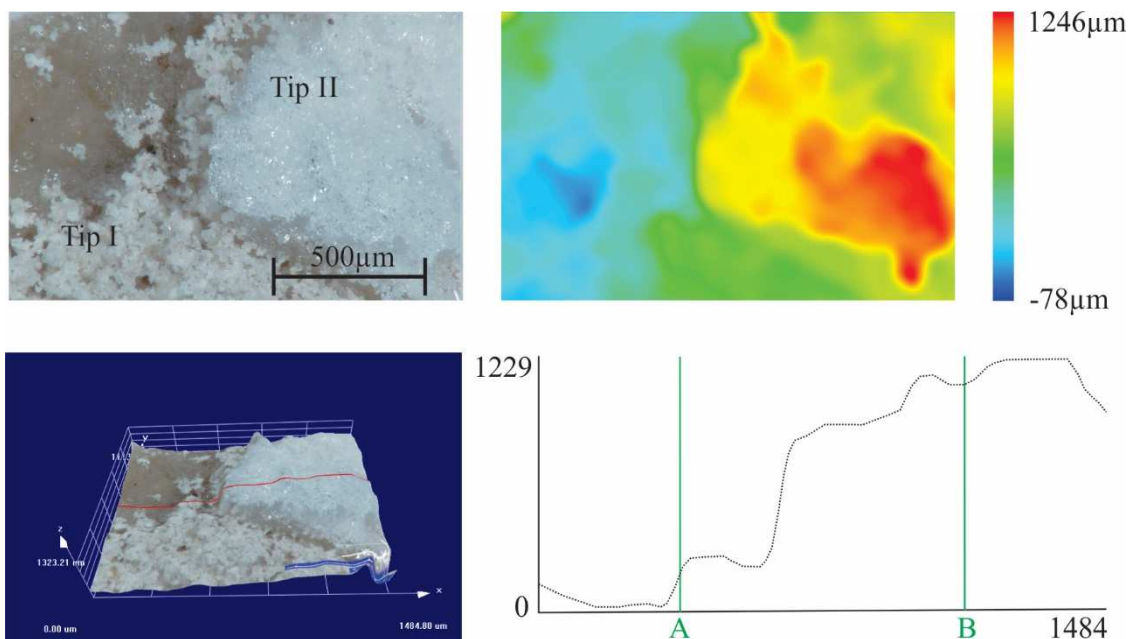
Slika 9: Ostanke fresk v Baziliki sv. Petra, Heraklion. Merilno mesto M1 (levo) in merilno mesto M3 (desno)

Figure 9: Parts of frescos in St. Peter's Church, Heraklion. Measurement point M1 (left) and Measurement point M3 (right)



Slika 10: Razvoj soli in razpoka, merilno mesto M1, 50x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Topografija površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)
Figure 10: The crack and crystals of salt, measurement point M1 50x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right)

Na merilnem mestu M3 (Sliki 8 in 9) smo na površini freske detektirali dva tipa soli. Poimenovali smo jih »Tip I« in »Tip II«. Iz multifokus slike (Slika 11, levo zgoraj) je razvidno, da sol »Tip II« najverjetneje prekriva sol »Tip I« in/ali pa so kristali soli »Tip II« večji od kristalov soli »Tip I«, kar je nazorno razvidno iz 3D slike in topografije izbranega prereza (Slika 11). Na tem mestu je bil odvzet vzorec (H2) z namenom določitve vrste soli, ki se pojavi na freski. Rezultati XRD analize bodo predstavljeni v poglavju 2.3.2.2.



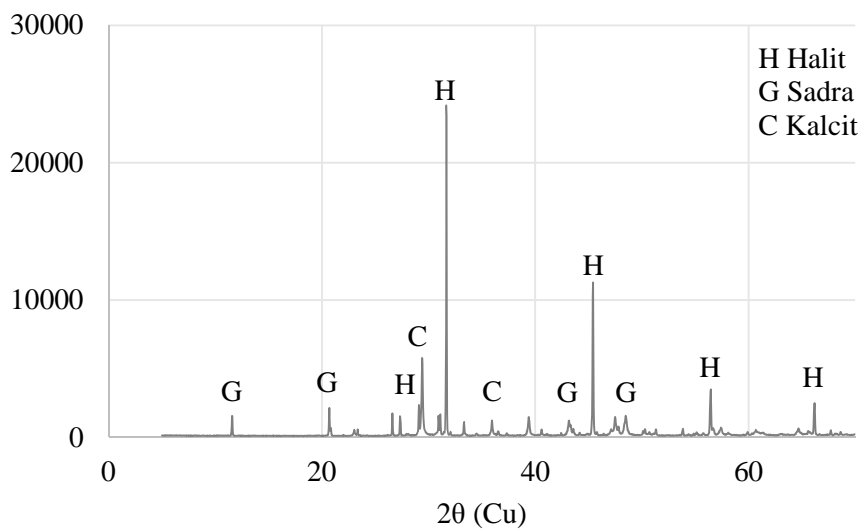
Slika 11: Razvoj dveh različnih soli na površini, merilno mesto M3, 200x povečava. Multifokus slika (levo zgoraj). Slika površine (desno zgoraj). 3D slika (levo spodaj). Profil (desno spodaj)
Figure 11: The crystals of two types of salts, measurement point M1 200x magnification. Multifocus image (top left). Topography image (top right). 3D image (bottom left). Profile (bottom right)

2.3.2.2 XRD analiza

XRD analizo smo opravili na vzorcih H1 in H2. XRD analiza je bila opravljena tako, kot je opisano v poglavju 2.3.1.2. Vzorec H1 predstavlja sol, ki smo jo odluščili s površine ometa in se je pojavila v obliki skorje (Slika 12, levo). V vzorcu se pojavi mineral halit (NaCl). Vzorec H2 je bil odvzet s površine freske, kjer sta se pojavila dva tipa soli, predstavljena v poglavju 2.3.2.1. Rezultati XRD so vidni na sliki 13. V vzorcu H2 sta bila detektirana minerala halit (NaCl) in sadra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Mineral kalcit nastopi v sledih in je verjetno posledica ostankov ometa, ki so se odluščili pri odvzemu vzorca.



Slika 12: Mesto vzorčenja za vzorec H1. Sol se na površini zidu izloči v obliki skorje, mesto vzorčenja pred odvzemom vzorca (levo). Mesto vzorčenja po odvzemu vzorca (desno)
Figure 12: The position of sample H1. The salt looks like crust, position before sampling (left). Position after sampling (right)



Slika 13: XRD analiza vzorca H2
Figure 13: XRD analysis of sample H2

2.3.2.3 Diskusija

Bazilika sv. Petra (Heraklion) leži neposredno ob obali in je torej neposredno izpostavljena morskemu okolju. Med svojo zgodovino je objekt doživel več sprememb, v 18. stoletju je prišlo do porušitve strehe, dela severnega in zahodnega zidu. Zaradi tega je bila zadnjih 200 let bazilika in predvsem njena notranjost neposredno podvržena vplivom morskega okolja, kar je pustilo posledice predvsem na ohranjenih fragmentih stenskih poslikav. Objekt so rekonstruirali in sanirali v letih od 2007 do 2009. Kljub sanaciji objekta, se v njegovi notiranosti pojavlja razvoj soli na površini zidov in biodegradacija, ne glede na položaj zidu. Sol se na površini izloča predvsem v obliki skorje tudi do višine več metrov od tal (Slika 12, levo). Rezultati XRD analize soli v obliki skorje (vzorec H1), ki je bila odvzeta neposredno z zidu (Slika 12), so pokazali, da jo gradi mineral halit. Predvidevamo, da se halit pojavi tudi na merilnem mestu M1, kjer smo spremljali spremembe na površini freske.

Na merilnem mestu M3 sta bila detektirana dva tipa soli, na tem mestu smo odvzeli tudi vzorec H2, v katerem sta bila s pomočjo XRD analize določena tako halit, kot sadra. Po obliki in velikosti kristalov sol »Tip I« pripada sadri, sol »Tip II« pa mineralu halit.

Zidovi bazilike so bili skoraj 200 let izpostavljeni neposrednemu morskemu okolju. Ob rekonstrukciji strehe in zidov objekta, ki so notranjost bazilike zaščitili pred neposrednim vplivom morja in zunanjega okolja, je prišlo do spremembe mikroklima in okolja v baziliki. Predvidevamo, da je razlog za tako obširno izločanje soli (halita), tudi do višine več metrov, posledica tega, da je bil zid »prepojen« s solmi, katerih izvor je morski. Ko se je spremenila mikroklima, je prišlo do sušenja notranjega dela zidov in procesa kristalizacije soli na površinah zidov.

Zaključimo lahko, da se je mikroskopski sistem HIROX 3D izkazal kot izredno učinkovita metoda za analizo poškodovanih delov površine ometov kot tudi zidnih poslikav. Prav tako smo s pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D uspešno določili mesto vzorčenja (H2), saj smo na tem mestu odvzeli vzorec, ki nam je dal največ podatkov.

2.3.3 Palača Kolizej, Ljubljana

Palača Kolizej (EŠD 379) je bila zgrajena v prvi polovici 19. stoletja, leta 2011 pa je bila porušena. V času rušenja objekta, so bili iz palače odvzeti vzorci za mineraloško analizo. Odvzeti so bili vzorci opek in malte. Sam objekt in okolje objekta ter poškodbe so predstavljeni v diplomski nalogi z naslovom »In-situ in laboratorijske preiskave historičnih malt« [39], pri kateri sem sodelovala kot somentorica. V poglavju, ki sledi, bo prikazana mikroskopska analiza s polarizacijskim mikroskopom na vzorcih malte za zidanje, z namenom njene karakterizacije in priprave replik.

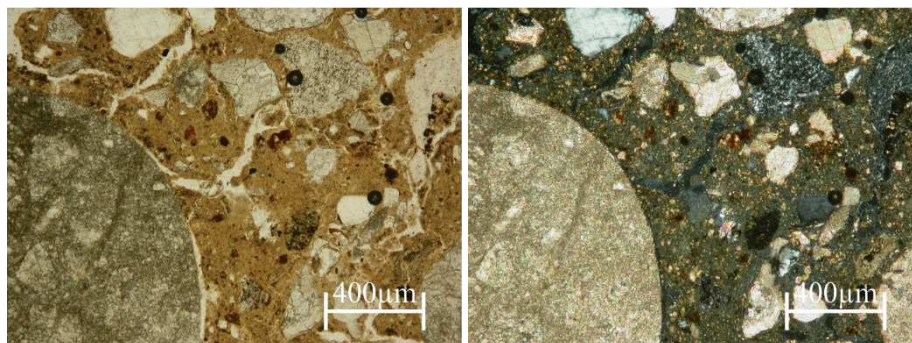
2.3.3.1 Mikroskopska analiza

Namen mineraloške analize na petih vzorcih malte iz palače Kolizej je bila njena karakterizacija. V grobem so si vsi vzorci podobni med seboj in so homogeni. Razmerje med agregatom, vezivom in porami je ocenjeno [41] na 60:25:15 ($Ag:V:P = 60:25:15$) (Slika 14). Zrna agregata so različnih dimenzij, od nekaj μm do cm ali več. Praviloma so večja zrna okroglih oblik, medtem ko so manjša zrna oglata. Njihova mineralna sestava je izredno heterogena, tako v vzorcih opazimo minerale kalcit, dolomit, kremen, neprozorne minerale, biotit itd. Prevladujejo karbonatni minerali, sledi pa kremen (Slika 14). Pri karbonatnih zrnih zasledimo tako mikritna kot tudi sparitna zrna.

Vezivo je karbonatno in je obarvano rahlo rožnato, saj mu je kot mineralni dodatek dodana zdrobljena opeka (Slika 14). Zrna opeke so različnih dimenzij, večja zrna so velika tudi do 2 mm.

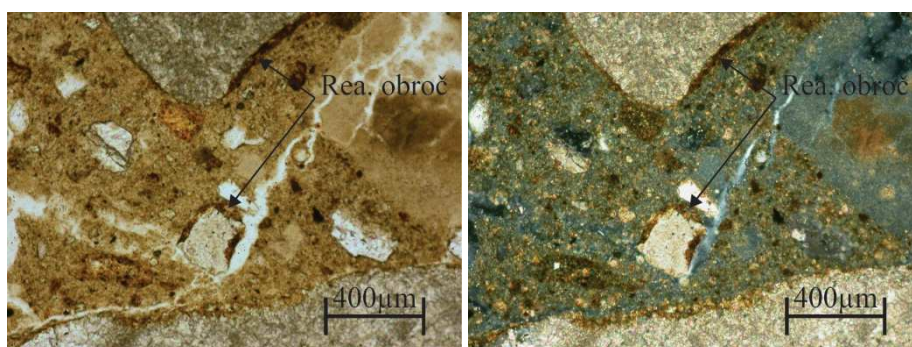
Pore se pogosto združujejo v razpoke.

V vzorcih odvzete malte, smo opazili tudi spremembe na agregatnih zrnih, kar je razvidno iz Slik 15 in 16. Spremembe se pojavijo ob robu agregatnih zrn in so vidne kot rjav rob (Sliki 15 in 16). Rjav rob je podoben reakcijskim obročem, ki se pojavijo pri alkalno karbonatni reakciji (ACR). Na Sliki 16 je viden spremenjen rob agregatnega zrna. Razvidno je, da se sprememba širi proti notranjosti ter napreduje med sparitnimi kristali. Obroče na dolomitnih zrnih in razpad dolomita, so opisali tudi avtorji prispevka »Mineralogical and microstructural studies of mortars from the bath complex of the Roman villa rustica near Mošnje (Slovenia)« [14], ki so jih detektirali s pomočjo SEM. Predvidevamo, da gre za podobni tip obročev, kot smo jih opazili na izbranih vzorcih malte iz palače Kolizej. Podobne spremembe na zrnih dolomitnega agregata, smo opazili tudi na replikah historičnih malt z različnimi vezivi: apno z dodatkom tufa (vezivo, ki se je uporabljalo, če je bila malta izpostavljena povečani vlagi) ter cement CEM I (vezivo od druge polovice 19. stoletja naprej). Ker so bile spremembe na dolomitnih zrnih agregata detektirane na različnih objektih kulturne dediščine v Sloveniji, smo se odločili, da v okviru točke predloga teme: »Rezultati pospešenih preiskav staranja, zasnovanih na podlagi konkretnih procesov propadanja, identificiranih na reprezentativnih objektih umetnostne dediščine«, detajlno raziščemo ta fenomen. Ker smo pri tem prišli do odkritij, ki so nedvomno prispevek znanosti, smo tako imenovani alkalno karbonatni reakciji posvetili posebno poglavje 3.



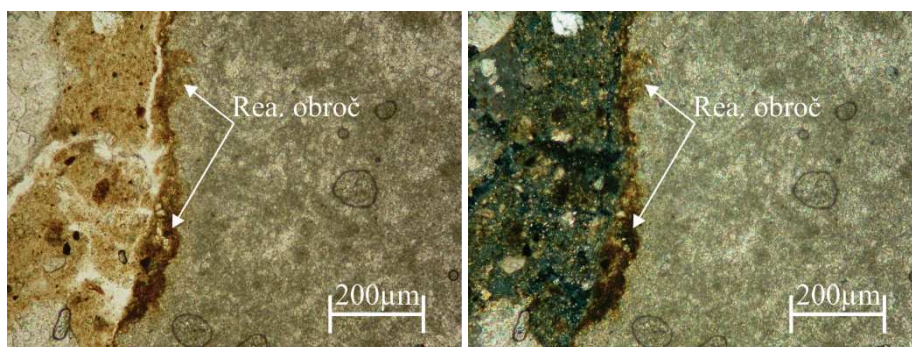
Slika 14: Mikroskopska slika vzorca malte. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 14: Microscopic image of mortar. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)



Slika 15: Mikroskopska slika vzorca malte. Reakcijski obroč, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 15: Microscopic image of mortar. Reaction ring, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)



Slika 16: Mikroskopska slika vzorca malte. Reakcijski obroč, 10x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 10x povečava, XPT (desno)

Figure 16: Microscopic image of mortar. Reaction ring, 10x magnification, PPT (left). Image of sample, 10x magnification, XPT (right)

2.3.3.2 Diskusija

Palača Kolizej se je nahajala v samem centru mesta Ljubljana in je bila avgusta 2011 porušena. Tik pred poružitvijo objekta, so bili odvzeti vzorci malte in opeke za mineraloško analizo z namenom karakterizacije. V splošnem so si vsi pregledani vzorci enaki. Agregat predstavljajo prodniki, ki so najverjetneje bili odvzeti v bližini takratnega gradbišča. V vzorcu prevladujejo karbonatni prodniki. Konglomerat in prodnati zasipi Ljubljanskega polja imajo heterogeno sestavo, prevladujejo karbonatni prodniki [44] kvartarne starosti [44,45]. Pri pripravi malte so kot mineralni dodatek uporabili opeko, hkrati pa zasledimo, da so manjša zrna oglata, kar dokazuje, da so zrna pri pripravi malte drobili na zelene frakcije.

Na vzorcih smo opazili mineraloške spremembe v smislu reakcijskih obročev. Predvidevamo, da gre za reakcijske obroče, ki so posledica alkalno karbonatne reakcije, ki je potekla med agregatom in vezivom, kar smo dokazali tudi v nadaljevanju, v okviru študija alkalno karbonatne reakcije (ACR) predstavljene v poglavju 3, Alkalno karbonatna reakcija.

2.4 Zaključki

Stavbna dediščina predstavlja pomemben segment kulturne dediščine in je s svojo funkcijo neposredno vključena v družabno, kulturno življenje. S to funkcijo je stavbna dediščina izpostavljena številnim vplivom, poleg naravnega okolja (okolja, kjer se nahaja) tudi antropogenim dejavnikom (dejavnostim človeka), ki vplivajo na njeno propadanje. Ob pregledu arhivskega gradiva za posamezni objekt stavbne dediščine lahko zasledimo, da se tip poškodb na samem objektu ponovi kljub rekonstrukcijskim in/ali restavratorskim posegom. Zato je bil namen našega dela pregledati in opisati širšo okolico objekta, tipe poškodb in možne vzroke za njihov nastanek. Izkazalo se je, da se podoben tip poškodb pojavi v objektih ne glede na širše klimatsko območje, kjer se objekt nahaja. Izbrani in predstavljeni objekti stavbne dediščine se nahajajo v različnih klimatskih pasovih, ki dovolj dobro predstavljajo klimatska območja z gorsko, mediteransko in celinsko klimo. Objekti so bili zgrajeni v različnih časovnih obdobjih.

Kot smo že omenili, je bil namen tega dela doktorske naloge predstaviti celovit pristop k objektu stavbne dediščine. V prilogi (Priloga B) je predstavljen možen celovit pristop k analizi poškodb na notranjih ali zunanjih površinah objekta stavbne dediščine, na primeru Bazilike sv. Petra v Heraklionu, ki temelji na uporabi mikroskopskega sistema HIROX 3D. Pomembno je, da objekt obravnavamo z zelo različnih vidikov, kar vključuje tudi poznavanje objekta in celotnega okolja, kjer se objekt nahaja. Na tem mestu je smiselno poudariti tudi pomen sodelovanja med posameznimi strokami, ki so vključene v proces varovanja objekta ali prenove objekta stavbne dediščine. Pri raziskovalnem delu na objektu stavbne dediščine smo omejeni, predvsem pri procesu vzorčenja. Zato je izbira mesta odvzema vzorca izrednega pomena, saj želimo dobiti vzorec, ki bo najbolje predstavljal stanje samega materiala in omogočal pridobiti čim več potrebnih informacij o historičnem materialu. Pri izbiri in odvzemu vzorcev smo si pomagali z mikroskopskim sistemom HIROX 3D, ki se je hkrati izkazal kot izredno učinkovita neporušna metoda pri preiskavah poškodovanih površin stavbne in kulturne dediščine.

Na Cerkvi sv. Treh kraljev in Baziliki sv. Petra je bila opravljena vizualna analiza in analiza poškodovanih površin s pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D, z namenom analizirati poškodbe in določiti vzroke za nastale poškodbe. S pomočjo mikroskopskega sistema smo na omenjenih objektih določili tudi mesta odvzema vzorcev. Vzorci so bili z objektov odvzeti, ne da bi na objektih nastala dodatna škoda oz. poškodbe. Na vseh obravnavanih objektih so bili odvzeti vzorci za laboratorijske preiskave, z namenom karakterizirati historično malto/omet za določitev vzrokov za nastale poškodbe ter za zasnovo sanacijske malte/ometa za nadaljnje preiskave – pospešene teste za študij razvoja poškodb zaradi kristalizacije soli ter zaradi alkalno karbonatne reakcije.

Poškodbe, ki smo jih zasledili na obravnavanih objektih v vseh klimatskih območjih, so nastale zaradi procesa biodegradacije in zaradi delovanja soli. Sadro smo določili v vzorcih, odvzetih tako s Cerkve sv. Treh kraljev kot tudi z Bazilike sv. Petra, kjer smo detektirali še mineral halit, ki je posledica neposredne bližine morja.

Mikroskopska analiza vzorcev je pokazala, da so pri izdelavi historične malte uporabili lokalni agregat (pri Cerkvi sv. Treh kraljev agregat iz magmatskih in metamorfni kamnin Pohorja, pri palači Kolizej prodnike fluvialnih nanosov Ljubljanskega polja) ter vezivo na osnovi apna. Kot mineralni dodatek je bila v vzorcih malte iz palače Kolizej dodana opeka, v vzorcih malte, odvzetih v Cerkvi sv. Treh kraljev, pa mineralnih dodatkov nismo videli.

Zaključimo lahko, da so bili pri pripravi malt uporabljeni lokalni gradbeni materiali in da se na obravnavanih objektih (cerkev sv. Treh kraljev in bazilika sv. Petra) pojavijo podobni tipi poškodb. Velik del poškodb v objektih stavbne dediščine pripišemo delovanju soli, zato smo v ta namen zasnovali pospešen test kristalizacije in raztapljana soli, z namenom simulacije poškodb, ki so posledica delovanja soli. Test bo predstavljen v poglavju 2.5.

2.5 Preiskave delovanja soli v sklopih historičnih materialov

Delovanje različnih soli na materialih z mineralnim vezivom predstavlja pogost razlog za poškodbe le tega. V ta namen smo zasnovali test za pospešeno staranje vzorcev na delovanje soli. Želeli smo simulirati procese, ki se pojavijo v zidovih objektov stavbne dediščine, ki so podvrženi delovanju soli.

2.5.1 Priprava vzorcev in metode

Za potrebe pospešenega testa staranja zaradi delovanja soli smo pripravili vzorce-sklope, ki so posnetki, realnih sklopov historičnih materialov, ki smo jih srečali na objektih stavbne dediščine, obravnavnih v poglavju 2.3. Pripravili smo tri sklope vzorcev, ki smo jih izpostavili trem različnim solem. Vzorce smo pripravili iz nosilne podlage (kosi opeke ali kamnitih zrn, povezani med seboj z malto) in ometa. Pri izdelavi vzorcev smo se želeli čim bolj približati realnim objektom stavbne dediščine, zato smo pripravili posnetke (vzorce-sklope) objektov Cerkev sv. Treh kraljev, palače Kolizej in splošni vzorec s karbonatnim agregatom in apneno malto. Vzorce-sklope smo poimenovali Sk 3, Sk 4, in Sk 5. Vzorci so v obliki valjev višine (h) 15 cm in premera (Φ) 5 cm. Z namenom doseganja ustrezne trdnosti apnene malte v realnem času, smo kot mineralni dodatek uporabili tuf.

Vzorec, poimenovan Sk 3, naj bi predstavljal posnetek zidu palače Kolizej. Vzorec-sklop smo pripravili s kosi zdrobljene historične opeke, ki smo jo povezali z malto na osnovi apnenega testa, pri kateri smo kot agregat uporabili savski pesek, kot mineralni dodatek smo dodali tuf, ki ima pucolanske lastnosti. Razmerje apneno testo in agregat je 1:3 za malto. Razlez pripravljene malte je bil 14 cm. Omet ima enako sestavo kot malta. Izbran agregat (prodniki reke Save) frakcije 0/4 dovolj dobro predstavlja lastnosti agregata, ki je bil detektiran v vzorcih malte, odvzetih na palači Kolizej, kar je bilo predstavljeno v poglavju 2.3.3.

Vzorec Sk 4 predstavlja posnetek zidu Cerkev sv. Treh kraljev, ki je predstavljena v poglavju 2.3.1. Kot osnovo, ki je simulirala kamnite zidake, smo uporabili kose zdrobljene kamnine (magmatska kamnina – granodiorit), ki smo jo nabrali v okolici cerkve. Pri pripravi malte smo uporabili vezivo na osnovi apnenega testa. Agregat smo odvzeli iz potoka v bližini cerkve sv. Treh kraljev in ga presejali na frakcijo 0/4. Z materialom, odvzetim v okolici objekta smo se želeli čim bolj približati uporabljenim materialom, ki smo jih detektirali v vzorcih odvzetih z objekta stavbne dediščine. Razmerje med apnenim testom in agregatom v pripravljeni malti je 1:3. Kot mineralni dodatek je bil dodan tuf. Razlez sveže malte je bil 13,3 cm.

Sk 5 je bil zasnovan iz kosov apnenca (kamnina A), ki jih povezuje malta na osnovi apnenega testa. Vezivo in agregat sta v razmerju 1:3, prav tako je bil kot mineralni dodatek mešanici dodan tuf. Kot agregat za malto smo uporabili apnenčev agregat istega izvora, kot kosi apnenca (kamnina A). Sk 5 je bil zasnovan kot referenčni sklop, saj ga gradijo kamniti materiali, ki so se izkazali za obstojne v različnih okoljskih pogojih, predvsem pri povišani temperaturi in v agresivnem alkalnem okolju (1M raztopina NaOH s pH \approx 14).

Kemijske in mineraloške lastnosti apnenega testa, tufa in apnenca (kamnina A) so predstavljene v poglavju 3.3.1, ki sledi.

Vzorci smo pripravili junija 2012, nato smo jih negovali v laboratorijskem okolju do decembra 2013. Na ta način smo zagotovili dovolj dolgo vezanje apnenega veziva (karbonatizacija), pred izpostavitvijo vzorcev trem različnim solem v različnih okoljskih (atmosferskih) pogojih.

Vsi sklopi so bili po enem letu (junija 2013) prebarvani z modro barvo na osnovi apna, z namenom lažjega spremljanja procesa kristalizacije in raztapljanja soli. Z izbiro barve na osnovi apna smo zagotovili, da barva ne vpliva na proces kristalizacije oz. raztapljanja soli.

Za pospešen test staranja vzorcev smo izbrali tri tipe soli, ki jih lahko srečamo v naravnem okolju. Rdeča nit izbire soli so bile soli, katerih kation je Na. Izbrali smo NaCl, NaNO₃ in Na₂SO₄. Iz teh soli smo pripravili raztopine, in sicer 1M raztopino NaCl, 1M raztopino NaNO₃, 1M raztopino Na₂SO₄. Kristalizacijski pritiski izbranih raztopin so v velikostnem razredu od 50 MPa do 200 MPa in so odvisni od temperature in koncentracije raztopine [25].

Pospešene teste smo izvedli v klimatski komori, ki je v lasti Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani (UL FKKT). Osnovna ideja je bila spremljati proces kristalizacije in raztapljanja soli v različnih atmosferskih pogojih. V ta namen smo zasnovali dvodelne komore iz pleksi stekla, ki omogočajo opazovanje in spremljanje sprememb na vgrajenih preizkušancih skozi celotno obdobje trajanja testa, tudi z mikroskopskim sistemom HIROX 3D (Priloga C).

Predhodno smo v okviru diplomske naloge, pri kateri sem sodelovala kot somentorica [46], izvedli preiskave kristalizacije in raztapljanja soli na vzorcih sanacijskih ometov. Bistveni rezultati so predstavljeni v prispevku [47]. V relativno kratkem časovnem intervalu smo učinkovito spremljali obnašanje materialov za sanacijske omete v različnih klimatskih pogojih, pri temperaturi okrog 22 °C in pri nizki ali visoki relativni vlagi ($\leq 60\%$ RV ali $RV \approx 95\%$). Preizkušance smo izpostavili 1 M raztopini NaCl, ki je z zgornjega dela komore prodirala skozi preizkušance zaradi delovanja težnosti in kapilarnih sil. Na površini preizkušancev je prišlo najprej do intenzivne kristalizacije soli, kot posledica nizke RV ($\leq 60\%$). S povečanjem RV na $\approx 95\%$ so se te soli raztopile. Proces kristalizacije in raztapljanja smo spremljali z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Vidne poškodbe preizkušancev so bile enake, kot jih vidimo na historičnih ometih stavb kulturne dediščine zaradi prisotnosti vlage in vira soli. Tule bomo izpostavili le nekatere: nabrekanje ometa, zaradi kristalizacije soli pod površino ometa, razvoj igličastih kristalov na površini, kjer je vlažnost površine nizka ter kristali soli v obliki debele skorje, kjer je vlažnost podlage visoka, odstopanje barvnega sloja, itd. (Priloga C). S predhodnimi preiskavami smo potrdili, da je razvita metoda primerna za spremljanje kristalizacije in raztapljanja soli, vizualno in z mikroskopskim sistemom HIROX 3D. Namen testa na sanacijskih ometih je bil, poleg spremljanja sprememb in poškodb na sanacijskih ometih, predvsem odpraviti pomanjkljivosti razvite metode ter preprečiti napake pri izvedbi preiskav v klimatski komori na UL FKKT. V okviru predhodnih preiskav na sanacijskih ometih so se pojavljale napake pri sami vgradnji vzorcev v komore iz pleksi stekla, kar je opisano v že omenjeni diplomski nalogi.

Vzorci smo vgradili v komore tako, da je bilo približno 5 cm vzorca neposredno izpostavljenega močenju z raztopino soli v zgornjem delu komore, ki je pronicala skozi vzorec. Osrednji del vzorca smo zatesnili s silikonom z namenom, da bi ustvarili podobne pogoje, kot so v zidu, torej nosilno podlago z nanesenim ometom. Spodnji del vzorca (približno 5 cm) predstavlja omet (Priloga D).

Vzorci-sklopi so bili izpostavljeni različnim solem in pogojem v časovnem obdobju od 17. 12. 2013 do 14. 1. 2014, nato smo test prekinili, saj se je klimatska komora pokvarila. V Preglednici 4 so predstavljeni pogoji skozi časovno obdobje od 17. 12. 2013 do 14. 1. 2014 ter štiri stanja (cikli), v katerih smo opravili vizualno analizo ter preiskave z mikroskopskim sistemom HIROX in termo kamero.

Preglednica 4: Pogoji staranja v časovnem obdobju od 17. 1. 2013 do 14. 1. 2014 in oznake stanj vzorcev

Table 4: Environmental changes from 17. 12. 2013 to 14. 1. 2014 and marks for state of samples

| Datum od | Datum do | | Tem (°C) | Rh (%) | Datum | Stanje |
|--------------|--------------|----------|----------|--------|--------------|----------|
| 17. 12. 2013 | 19. 12. 2013 | 1. cikel | 25 | 55 | 17. 12. 2013 | Stanje 0 |
| 19. 12. 2013 | 9. 1. 2014 | 2. cikel | 33 | 30 | 19. 12. 2013 | Stanje 1 |
| 9. 1. 2014 | 14. 1. 2014 | 3. cikel | 33 | 55 | 9. 1. 2014 | Stanje 2 |
| | | | | | 9. 1. 2014 | Stanje 3 |
| 14. 1. 2014 | / | 4. cikel | / | / | 14. 1. 2014 | Stanje 4 |

S Stanjem 0 je označeno stanje pred začetkom testa. Stanje 1 označuje prvo obdobje staranja, kjer smo zaradi izgube raztopine le to dolili. Stanje 2 in Stanje 3 smo analizirali na isti dan, po zaključenem ciklu. Po Stanju 2 so bili vzorci očiščeni z deionizirano vodo z namenom odstranitve soli, ki se je nabrala na površini vzorcev-sklopov. Raztopine soli nismo več dolili. Stanje 4 je stanje, ki smo ga zabeležili, ko se je pokvarila klimatska komora (Preglednica 4).

Kot smo že omenili, smo vseh devet vzorcev-sklopov spremljali vizualno, s pomočjo sistema Hirox, ki je predstavljen v poglavju 2.2.1, ter z infrardečo termo kamero FLIR A320 s termalno ločljivostjo 50 mK pri +30 °C in s slikovno frekvenco 9 Hz/30 Hz.

2.5.2 Pospešeni testi

Kot smo že omenili, smo test izvedli v obdobju od 17. 12. 2013 do 14. 1. 2014. S Stanjem 0 je bilo zabeleženo stanje pred izpostavitvijo vzorcev solnim raztopinam in različnim atmosferskim pogojem (Priloga D). V prvem ciklu (cikel 1) preiskav v obdobju od 17. 12. 2013 do 19. 12. 2013 so se pojavile težave v smislu prehoda raztopine skozi vzorec. Izkazalo se je, da so vzorci tako porozni, da raztopina preprosto pronica skozi vzorec, kar je razvidno iz priloge D, Stanje 1. Posnetki, narejeni s termo kamero (Priloga D) v Stanju 1, kažejo na nižjo temperaturo v spodnjem delu vzorca, kar je posledica izhlapevanja tekočine. V spodnjem delu vzorcev-sklopov se razvijejo tudi prvi kristali soli. Kristalizacija se v največjem obsegu razvije pri vzorcih-sklopih, ki so bili izpostavljeni 1M raztopini NaSO₄ (Priloga D, Slika 3).

Pri vzorcih-sklopih Sk 3, Sk 4 in Sk 5, ki so bili izpostavljeni 1M raztopini NaCl, po drugem ciklu staranja zasledimo, da se obseg soli, ki se je izločila skozi vzorec v spodnji del vzorca (omet), znatno poveča (Priloga D, Slika 1). Kristalizacija se v največjem obsegu pojavi pri vzorcu-sklopu Sk 4, kar je nazorno razvidno s posnetkov, narejenih s termo kamero (Priloga D, Slika 1). Kristali soli se hitreje ohlajajo kot okolica in so na posnetkih videti kot temnejša barva. V Stanju 3 smo vzorce-sklope s

pomočjo deionizirane vode očistili in površino ponovno pregledali. Na vzorcu-sklopu Sk 4 smo opazili niz lasastih razpok (Slika 17).



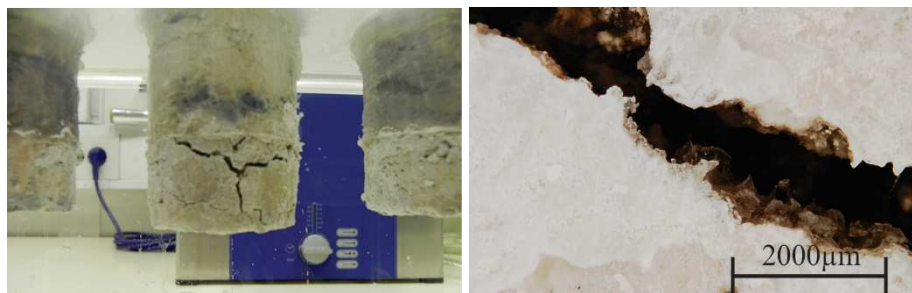
Slika 17: Vpliv NaCl: vzorec-sklop Sk 4 v stanju 3 (levo). Mikroskopska slika površine vzorca-sklopa Sk 4, viden je niz lasastih razpok (desno)

Figure 17: Effect of NaCl: sample Sk 4 in condition 3 (left). Microscopic image of the surface of sample Sk 4, visible set of hairline cracks (right)

V Stanju 4 na vseh vzorcih-sklopih ponovno zasledimo kristalizacijo, opazne pa so tudi poškodbe, nastale zaradi luščenja barvne plasti pri vzorcu-sklopu Sk 3. Prav tako je viden tudi niz lasastih razpok na vzorcu-sklopu Sk 4 (Priloga D, Slika 1).

Prav tako kot pri vzorcih izpostavljenim 1M raztopini NaCl se v Stanju 2 pri vzorcih-sklopih Sk 3, Sk 4 in Sk 5, ki so bili izpostavljeni 1M raztopini NaNO_3 , pojavi kristalizacija soli iz raztopine, ki je prodrla skozi vzorec. Kristalizacija se pojavi v večjem obsegu, kot pri NaCl in se širi na osrednji del vzorca, ki je premazan s silikonom (Priloga D, Slika 2). Po odstranitvi soli z vzorca (Stanje 3) sprememb na površini vzorcev (poškodb) nismo opazili. V Stanju 4 se ponovna kristalizacija pojavi v manjšem obsegu.

Sol se v največjem obsegu razvije v primeru, ko so bili vzorci-sklopi izpostavljeni 1M raztopini Na_2SO_4 . Kristali soli, ki se je izločila skozi celoten vzorec v spodnji del vzorca (omet) (Priloga D, Slika 3), se izločijo v obliki debele skorje oz. v obliki gobe, v največjem obsegu pri vzorcu-sklopu Sk 4. V Stanju 3 smo vzorce-sklope s pomočjo deionizirane vode očistili in površino ponovno pregledali. Na vzorcu-sklopu Sk 4 smo opazili niz razpok, širine okoli 2 mm, in nabrekanje površine vzorca (Slika 18). Razpoke na Sk 4 smo opazili tudi v zgornjem delu vzorca, ki je bil neposredno izpostavljen raztopini. V Stanju 4 na površini vzorcev-sklopov ponovno opazimo pojav kristalizacije, luščenje barvne plasti in nabrekanje v primeru vzorca-sklopa Sk 4, kjer se ohranijo tudi razpoke, katerih velikost razpok se ne spremeni (Priloga, Slika 3).



Slika 18: Vpliv Na_2SO_4 : vzorec-sklop Sk 4 v stanju 3, vidne razpoke in nabrekanje površine vzorca (levo). Mikroskopska slika površine vzorca-sklopa Sk 4, vidna je razpoka s kristali soli v notranjosti (desno)

Figure 18: Effect of Na_2SO_4 : sample of Sk 4 in condition 3, visible cracks and swelling of the sample's surface (left). Microscopic image of the surface of sample set Sk 4, visible crack with salt crystals inside of the crack (right)

2.5.3 Zaključki

V namen spremljanja procesa kristalizacije in raztapljanja soli smo pripravili vzorce-sklope, ki so posnetki realnih zgodovinskih sklopov (zid-omet) ter zasnovali in izvedli pospešen test kristalizacije in raztapljanja soli v klimatski komori. Test je bil prekinjen, saj se je klimatska komora pokvarila. Kljub temu smo uspešno detektirali spremembe v prvih štirih ciklih. Izkazalo se je, da sta tako mikroskopski sistem HIROX, kot termo kamera učinkoviti metodi za spremljanje razvoja soli. Praviloma se kristali soli ohlajajo hitreje od okolice, zato so na posnetkih, narejenih s termo kamero, predeli, kjer se je razvila sol, obarvani temneje (Priloga D). Prav tako smo s pomočjo termo kamere uspešno detektirali »nepravilnosti« v notranjosti vzorcev, kot so na primer kanalčki v vzorcih-sklopih, skozi katere je stekla raztopina iz zgornjega dela komore. S pomočjo mikroskopskega sistema HIROX 3D smo zaznali predvsem spremembe na površini vzorcev, obliko kristalov ter razpoke.

Primerjava vseh vzorcev-sklopov, ki so bili izpostavljeni 1M raztopini NaCl, 1M raztopini NaNO_3 , 1M raztopini Na_2SO_4 (Priloga D, Slike 1, 2 in 3), nam pokaže, da največje poškodbe nastanejo na vzorcih-sklopih, ki so bili izpostavljeni 1M raztopini Na_2SO_4 , saj se v tem primeru razvijejo največji kristali. S primerjavo posameznih vzorcev-sklopov je prav tako moč opaziti, da se na vzorcu-sklopu Sk 4, ki predstavlja zid Cerkve sv. Treh kraljev na Pohorju, sol razvije v največjem obsegu, in sicer v vseh primerih, ne glede na to, kateri solni raztopini je bil vzorec-sklop Sk 4 izpostavljen. Posledično na vzorcu-sklopu Sk 4 zasledimo tudi poškodbe, predvsem razpoke (Priloga D). Kot smo že omenili, testa zaradi okvare klimatske komore nismo nadaljevali, zato tudi nimamo podatkov o napredovanju poškodb. Seveda bi bilo v prihodnje smiselno opraviti tudi dodatne analize, da bi lahko pojasnili razlog, zakaj se kristalizacija in s tem poškodbe v največjem obsegu pojavijo pri vzorcu-sklopu Sk 4, v katerem so pretežno silikatne kamnine in zrna agregata.

Zaključimo lahko, da se je kljub temu, da test (staranje vzorca) ni bil izveden v celoti, zaradi okvare klimatske komore, zasnovana pospešena preiskava spremljanja vpliva kristalizacije in raztapljanja soli izkazala kot dobra metoda. Zasnovana preiskava temelji na dvo-delni (dvo-prekatni) komori iz pleksi stekla s solno raztopino v zgornjem prekatu komore, ki prehaja skozi vzorec v spodnji prekat, kjer se spreminjajo atmosferski pogoji. Rezultati testa so primerljivi s poškodbami, ki smo jih zasledili na objektih stavbne dediščine. Kot izredno učinkovita metoda se je izkazala tudi v primeru predhodnih preiskav, pri študiju delovanja sanacijskih ometov.

3 ALKALNO KARBONATNA REAKCIJA

3.1 Uvod

V poglavju alkalno karbonatna reakcija bo predstavljena reakcija in njen vpliv na mineraloške in mehanske lastnosti malt. V poglavju bomo podrobneje raziskali in pojasnili reakcijske obroč, ki smo jih detektirali pri vzorcih, odvzetih s palače Kolizej (poglavje 2.3.3.1). Reakcijske obroč na agregatnih zrnih so opazili tudi pri karakterizaciji rimske malte iz vile *Villa Rustica* pri Mošnjah [14], kar je bil dodaten razlog in motiv za nadaljnje raziskovalno delo, ki bo predstavljeno v poglavjih, ki sledijo.

Alkalno karbonatna reakcija sodi v sklop alkalno agregatnih reakcij (AAR) in je reakcija med agregatnimi zrnji z alkalnimi (natrijevimi ali kalijevimi) hidroksilnimi ioni [48]. AAR je bila prepoznana in opisana v ZDA s strani Stanton-na (1940) kot potencialno škodljiva reakcija [48,49]. Reakcija je po svetu poznana v dveh glavnih oblikah: alkalno silikatna reakcija (ASR) in alkalno karbonatna reakcija (ACR) [48,49]. Ob pregledu literature lahko zasledimo, da je ASR veliko bolj raziskana in pogosteje omenjena reakcija, medtem ko je bila ACR opisana s strani avtorjev [50-56]. V splošnem AAR vpliva na mineralogijo in fizikalno stanje agregata ob prisotnosti alkalij iz cementa in vlage. Na samo reakcijo vplivajo številni dejavniki, med njimi tip in koncentracija alkalij, vlaga, temperatura in puconski dodatki.

ACR v slovenskem prostoru do sedaj še ni bila raziskana. V letih 2013 in 2014 sta bila objavljena prispevka z naslovom »Observations on dedolomitization of carbonate concrete aggregates, implications for ACR and expansion [57] in »Alkali-carbonate reaction in concrete and its implications for a high rate of long-term compressive strength increase« [58]. Rezultati so pokazali, da izbran cement vpliva na dolomitna agregatna zrna in s tem tako na mehanske lastnosti kot na samo mikrostrukturo cementnih malt.

Namen raziskovalnega dela na ACR je bil spremljanje same reakcije skozi daljše časovno obdobje (obdobje enega leta) ter vpliv reakcije na mehanske in mineraloške lastnosti. Vpliv reakcije smo želeli preveriti tudi na maltah, katerih vezivo je na osnovi apnenega testa in apnenega testa z dodatkom tufa, saj je iz kemijskega vidika sistem čist in je s tem olajšano samo spremljanje reakcije. Zanimale so nas tudi obstojnost in mehanske lastnosti apnenih malt z dolomitnim agregatom, saj je bila osnovna ideja pripraviti obstojno malto za sanacijo objektov stavbne dediščine.

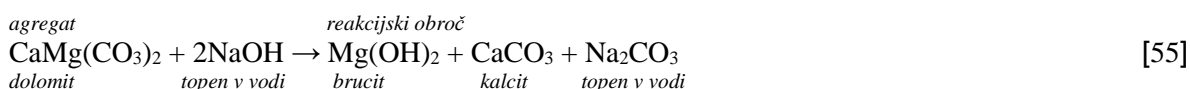
Najprej bomo v pregledu literature na kratko opisali potek reakcije in dosedanje raziskave na tem področju, sledila bodo poglavja s predstavitvijo uporabljenih materialov, priprave vzorcev, pogojev staranja. Rezultati bodo predstavljeni v posameznih poglavjih glede na opravljene meritve na vzorcih – meritve spremembe mase, spremembe dolžine, mehanske preiskave (tlačna, upogibna trdnost), merjenje dinamičnega modula elastičnosti. Sledila bodo še poglavja, kjer sta opisni optična in SEM mikroskopija na izbranih vzorcih. Vsi rezultati ter vpliv ACR bodo povzeti v poglavju 3.8 Zaključki.

3.2 Pregled literature

ACR je bila prvič omenjena leta 1940 (Stanton) [59] in predstavlja pomemben tip reakcije v sklopu alkalno agregatnih reakcij (AAR) [60]. Dedolomitizacija je reverzibilen proces dolomitizacije [61], ki v teoriji sledi Enačbi 1. Pri procesu dedolomitizacije se tvori mineral brucit, ki ne povzroči oblikovanje ekspanzijskih razpok, zato je reakcija neškodljiva [55]. Ob pregledu literature lahko zasledimo, da je ASR veliko bolj raziskana in pogostejše omenjena reakcija, medtem ko je ACR bila opisana le s strani nekaj avtorjev [50-56]. V vseh primerih se je kot vezivo uporabljal portlandski cement [50].

Različni avtorji ACR uvrstijo v sklop AAR na različne načine. Avtor Katayama [53] opiše tri različne tipe ACR: 1. alkalno karbonatna reakcija dolomitnega apnenca, katere posledica je dedolomitizacija; 2. alkalno karbonatna reakcija nedolomitnega apnenca, katere posledica so reakcijski obroči in 3. alkalno silikatna reakcija (ASR) različnih karbonatnih kamnin. Avtorji prispevka [54] razdelijo ACR v dva tipa reakcije: prvi tip je reakcija karbonatnih mineralov v alkalnem okolju z razvojem dedolomitizacije in drugi tip je reakcija z minerali v karbonatni kamnini, ki vsebujejo Si. Oba tipa reakcije sta del AAR. Prav tako omenijo, da ACR ni raziskana v detajle [54]. Avtorji prispevka [60] omenijo le, da je ACR pomemben tip reakcije v sklopu reakcij AAR.

Sam mehanizem ACR v osnovi sledi enačbam 1 in 2 in ne povzroča ekspanzijskih razpok [55]. Enačba 1 opiše proces dedolomitizacije, enačba 2 pa opiše proces tvorbe sekundarnega kalcita, ki ga v literaturi poimenujejo tudi »karbonatni halo« (»Ca haloja«).



Enačba 1



Enačba 2

Proces dedolomitizacije (Enačba 1) se kaže v obliki reakcijskih obročev, ki jih tvorita brucit in kalcit v psevdomorfni obliki ob dolomitnih kristalih v obliki rombov [55], prav tako ga lahko zasledimo po razpokah v agregatu [53]. Avtor Katayama [53] omeni, da proces dedolomitizacije pod elektronskim mikroskopom prepoznamo kot značilno karakteristično mirmekitsko strukturo. Stopnja in meja dedolomitizacije sta odvisni od pH raztopine, višji kot je pH raztopine, večji sta stopnja in meja. Če je pH nižji od 12, proces steče počasi [51]. Avtor [55] spremembo molskega volumna reakcije v ravnotežju preračuna - 5,1% vol.

Z Enačbo 2 je opisan proces tvorbe »Ca haloja« v cementni pasti. To je proces, ki vključuje mobilni Ca, alkalije in CO₃ v odprtem sistemu. Sprememba molskega volumna te kemijske reakcije v ravnotežju je + 10,2 vol.% [55].

Avtor v prispevku [55] omeni, da se poleg sekundarnega kalcita »Ca halo« formira še hidrotalcit, Mg-silikatni gel in klorit kot faza.

Kot smo že omenili pri pregledu literature, opazimo, da se večina raziskovalcev posveča prav ASR. Treba je poudariti tudi dejstvo, da so avtorji prispevkov [51,53-56] pri svojih raziskavah uporabili kot agregat dolomit, ki vsebuje delež kremenca in/ali gline, avtorji prispevka [62] pa marmor, zato omenjeni avtorji v svojih delih zasledijo ekspanzijo kot posledico ASR in posledično razpoke v vzorcih. V vseh prispevkih je bilo kot vezivo uporabljeno vezivo na osnovi cementa. Prav tako se avtorji v omenjenih prispevkih osredotočajo na mikrostrukture in kemične spremembe v vzorcih ter spremljanje ekspanzije skozi časovno obdobje. Šele članek »Alkali-carbonate reaction in concrete and its implications for a high rate of long-term compressive strength increase« osvetli vpliv ACR na mehanske lastnosti. Tlačne trdnosti vzorcev z dolomitnim agregatom so konstantno večje od tlačnih trdnosti, ki jih dosegajo vzorci iz apnenčastega agregata [58].

Ob pregledu literature nismo našli prispevka, ki bi obravnaval razvoj ACR v maltah z apnenim vezivom ter vpliv reakcije na mehanske lastnosti. Avtorji prispevka z naslovom »Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars« obravnavajo lastnosti malt na osnovi dolomitnega apna, pri čemer zaključijo, da vzorci z več veziva kažejo boljše mehanske lastnosti ter da sprememb v brucitu tekom eksperimenta niso opazili [63].

3.3 Priprava vzorcev

Za namen spremljanja vpliva alkalno karbonatne reakcije (ACR) na mehanske in mineraloške lastnosti strjenih malt je bilo pripravljenih šest različnih maltnih mešanic, ki so opisane v poglavju 3.3.2. Uporabljena sta bila dva različna karbonatna agregata, pliocenski apnenec (v nadaljevanju označen z A) in transi dolomit (v nadaljevanju označen z B), frakcije 0/4, ki sta mineraloško izredno čista, ter tri različna mineralna veziva, portlandski cement, apneno testo, apneno testo z dodatkom tufa, ki so podrobneje predstavljena v poglavju 3.3.1.2. Skladno s standardom SIST EN 196-1 [64] smo pripravili vzorce – maltne prizmice ($40*40*160\text{ mm}$), ki smo jih izpostavili različnim okoljskim pogojem.

3.3.1 Materiali

3.3.1.1 Agregat

Prva uporabljena kamnina za agregat (kamnina A) je pliocenski [65,66] apnenec, bogat s fosilnimi ostanki, kot so foraminifere (Alveoline in Nummuliti), alge, školjke, polži itd. [66]. Kamnino temno sive, rjavo sive ali sive barve najdemo v plasteh od Razdrtega do Senožec [65,66].

Petrografski opis kamnine: Kamnina je homogena. Odnos oz. razmerje med zrni in vezivom je ocenjeno po Terry in Chilingar [41] na 60:40. Zrna so alokemičnega izvora, ki so homogeno razporejena po vzorcu in niso orientirana. Kot zrna prevladujejo fosilni ostanki (foraminifere, lupinice školjk, polžev itd.), ooidi in peleti. Velikost zrn je od nekaj mikrometrov (μm) do nekaj milimetrov (mm). Kontakti med zrni so povečini točkasti. Osnova v kamnini je mikritna, ki ponekod prehaja v mikrosparitni ali sparitni cement. Poroznost je ocenjena [41] na 0,5 %. V kamnini se pojavijo tudi tanjše žilice, ki so zapolnjene s sparitnim cementom. S pomočjo optične mikroskopije smo določili mineral kalcit dolomit in neprozoren mineral, ki je zastopan v sledih (Slika 19).

Rezultati praškovne difrakcijske rentgenske analize (XRD) so potrdili mineralno sestavo kamnine, določene z optičnim mikroskopom, da v apnencu mineral kalcit zavzema približno 99 % delež, mineral dolomit pa le ~1 %.

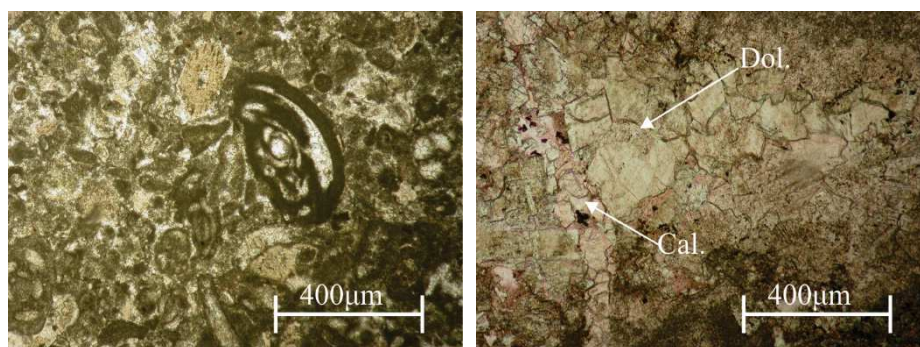
Prostorninska masa kamnine A je 2690 kg/m^3 , vpijanje vode je 0,8 %.

Druga uporabljena kamnina, kamnina B je triasni poznodiagenetski dolomit [67,68]. Kamnina je svetlo sive barve z vidnimi belimi žilami.

Petrografski opis kamnine: Kamnina je homogena. Odnos oz. razmerje med zrnji in vezivom je ocenjeno po Terry in Chilingar [41] na 20:80. Zrna so alokemičnega izvora, ki so homogeno razporejena po vzorcu in niso orientirana. Kot zrna prevladujejo ooidi, opaziti je tudi fosilne ostanke. Zrna so zaobljena in »plavajo« v osnovi. Osnova kamnine je mikritna do mikrosparitna. V kamnini se pojavijo žile, zapolnjene s sparitnim cementom. Poroznost je ocenjena [41] na 0,5 %. Opaziti je tudi stilolitske šive. S pomočjo optične mikroskopije smo določili mineral kalcit dolomit in neprozoren mineral, ki se koncentrira ob stilolitskih šivih (Slika 19).

Rezultati praškovne difrakcijske rentgenske analize (XRD) so pokazali, da mineral dolomit zavzema približno 97 % kamnine in mineral kalcit približno 3 %.

Prostorninska masa kamnine B je 2847 kg/m^3 , vpijanje vode je 0,48 %.



Slika 19: Mikroskopska slika kamnine A (levo) in B (desno)
Figure 19: Microscopic image of rock A (left) and rock B (right)

3.3.1.2 Vezivo

Prvo uporabljeno vezivo pri pripravi mešanic je bil čisti portlandski cementni klinker CEM I 42.5R (SIST EN 197-1) [69], katerega kemijske lastnosti so podane v Preglednici 5. Specifična površina uporabljenega cementa je $3761 \text{ cm}^2/\text{g}$ in prostorninska masa zrn znaša $3,05 \text{ g}/\text{cm}^3$

Preglednica 5: Kemijske lastnosti CEM I
Table 5: Chemical properties of cement CEM I

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| % | 22,23 | 5,52 | 3,32 | 60,4 | 2,54 | 2,99 | 0,84 | 0,45 |

Drugo uporabljeno vezivo je apneno testo, ki je bilo pripravljeno na tradicionalen način iz žganega apna in starano več kot eno leto. Mineraloška sestava apnena testa, določena s pomočjo praškovne difrakcijske rentgenske analize (XRD), je sledeča: minerali portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalcit (CaCO_3) in brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Kot tretje vezivo je bilo uporabljeno apneno testo z dodatkom tufa. Glavne mineralne sestavine andezitnega tufa so steklasti vulkanski drobci in zeolitni minerali [70]. Mineralna sestava po dobljeni specifikaciji je podana v Preglednica 6. Kemijska sestava je podana v Preglednici 7. Tuf je bil mešanici dodan v masnem deležu 10 % glede na maso veziva.

Preglednica 6: Mineralna sestava tufa
Table 6: Minerals of tuff

| | Povprečna vrednost (%) |
|-------------------------------------|------------------------|
| zeoliti (heulandit – klinoptilolit) | 45–55 |
| kremen, kristobalit | 15–35 |
| montmorillonit, illit | 5 |
| plagioklaz (albit) | 5 |
| biotit, apatit, amorf. steklo | 5 |

Preglednica 7: Kemijska sestava tufa
Table 7: Chemical properties of tuff

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | CO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| % | 67,00 | 13,83 | 3,75 | 65,26 | 1,25 | 1,58 | 0,60 | 1,60 |

3.3.2 Mešanice

Priprava mešanic je potekala pomladi leta 2011. Pripravljene so bile mešanice tako z apnenčastim kot tudi z dolomitnim agregatom. Kako je potekalo delo v zvezi s pripravo vzorcev, je podrobno opisano v diplomskem delu z naslovom »Vpliv vrste karbonatnega agregata na mehanske lastnosti malt« [71], pri katerem sem sodelovala kot somentorica.

Mešanice smo označili s črkami, kjer prva črka označuje agregat in druga uporabljeno vezivo.

1. A_C apnenec + vezivo, čisti portlandski cementni klinker
2. B_C dolomit + vezivo, čisti portlandski cementni klinker
3. A_A apnenec + vezivo, apneno testo
4. B_A dolomit + vezivo, apneno testo
5. A_AT apnenec+ vezivo, apneno testo z dodatkom tufa
6. B_AT dolomit + vezivo, apneno testo z dodatkom tufa

Maltne mešanice na osnovi cementa (A_C in B_C) smo pripravili skladno s standardom (SIST EN 196-1) [64]. Razmerje med maso vode in maso cementa (vodocementno razmerje) je bilo 0,45. Razlez mešanic z apnenčastim agregatom je bil 141 ± 2 mm, medtem ko je bil razlez mešanic z dolomitnim agregatom 141 ± 9 mm. Razlez je bil merjen skladno s standardom (SIST EN 1015-3) [72]. Vzorce smo vgradili v standardne kalupe dimenzij $40 \times 40 \times 160$ mm. Po 24 urah smo vzorce razkalupili in jih potem še 27 dni negovali pri 90 % relativni vlagi. Pri starosti 28 dni so bili vzorci izpostavljeni pospešenemu testu staranja oz. različnim okoljskim pogojem.

Maltne mešanice na osnovi apnenega testa (A_A in B_A) smo pripravili z razmerjem (prostorninskim) med agregatom in vezivom 3:1. Razlez mešanic z apnenčastim agregatom je bil 130 ± 3 mm, medtem ko je bil razlez mešanic z dolomitnim agregatom 129 ± 6 mm. Razlez je bil merjen skladno s standardom [72]. Malto smo vgradili v standardne kalupe v obliki prizmic v treh plasteh in vsako plast zbili s pomočjo lesenega nabijača. Po 7 dneh smo vzorce razkalupili in jih do starosti 3 mesecev negovali na

zraku, da je proces karbonatizacije zagotovil ustrezno stabilnost in trdnost prizem. Pri starosti 3 mesecev smo tudi apnene prizmice izpostavili pospešenemu testu staranja oz. različnim okoljskim pogojem.

Enako kot maltne mešanice na osnovi apnenega testa smo pripravili tudi mešanice na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa. Razlez [72] mešanic z apnenčastim agregatom je bil 133 ± 2 mm, medtem ko je bil razlez mešanic z dolomitnim agregatom 132 ± 2 mm. Vzorce smo po 7 dneh razkalupili in jih 2 meseca negovali na zraku. Pri starosti 2 mesecev smo jih izpostavili pospešenim testom staranja oz. različnim okoljskim pogojem.

3.3.3 Pogoji staranja

Vzorce (maltne prizmice) smo izpostavili 4 različnim pogojem staranja:

- temperaturi 60 °C in raztopini 1M NaOH,
- temperaturi 60 °C in raztopini deionizirane H₂O,
- temperaturi 20 °C in raztopini 1M NaOH.

Referenčne pogoje smo simulirali s temperaturo 20 °C in raztopino deionizirane H₂O.

Pospešeni pogoji staranja so bili zasnovani na osnovi realnih pogojev, katerim je lahko materiali z mineralnimi vezivom tekom življenjske dobe betonske konstrukcije ali objekta stavbne dediščine izpostavljen. Tako temperatura 60 °C dovolj dobro predstavlja temperaturno okolje dimnih plinov pri termoelektrarnah, kot tudi temperaturo, ki se pojavi pri temperiranju zidov v objektih kulturne dediščine. Raztopina NaOH je bila izbrana kot raztopina, ki se uporablja za preiskave potencialne alkalne reaktivnosti agregatov po standardu (ASTM C227-10) [73].

3.3.4 Imena vzorcev

Vse pripravljene vzorce (maltne prizmice) smo označili skladno s tem, iz katerih komponent sestojijo in kakšnim pogojem so bili izpostavljeni. Tako prvi del oznake pove ime agregata: A za apnenec in B za dolomitni agregat. Sledi oznaka uporabljenega veziva: C za cement, A za apno in AT za apno z dodatkom tufa. Zadnji del oznake označuje pogoje, katerim so bile maltne prizmice izpostavljene. S H₂O je označena raztopina deionizirane H₂O in z NH raztopina 1M NaOH. Oznaka 20 označuje temperaturo približno 20 °C in oznaka 60 temperaturo približno 60 °C. Sledi še številka posameznega vzorca, saj smo za vsako kombinacijo (mešanice in pogoji staranja) pripravili po tri vzorce. Tako je bilo skupno pripravljenih in preizkušenih okoli 432 maltnih prizem.

Imena vseh vzorcev so predstavljena v Preglednici 8.

Preglednica 8: Imena vzorcev
 Table 8: Names of samples

| | Agregat | | Vezivo | | | Raztopina | | Temperatura | |
|-------------|---------|---|--------|------|----------|------------------|------|-------------|------|
| | A | B | Cement | Apno | Apno+tuf | H ₂ O | NaOH | 20°C | 60°C |
| A_C_H2O_20 | x | | x | | | x | | x | |
| A_C_NH_20 | x | | x | | | | x | x | |
| B_C_H2O_20 | | x | x | | | x | | x | |
| B_C_NH_20 | | x | x | | | | x | x | |
| A_C_H2O_60 | x | | x | | | x | | | x |
| A_C_NH_60 | x | | x | | | | x | | x |
| B_C_H2O_60 | | x | x | | | x | | | x |
| B_C_NH_60 | | x | x | | | | x | | x |
| A_A_H2O_20 | x | | | x | | x | | x | |
| A_A_NH_20 | x | | | x | | | x | x | |
| B_A_H2O_20 | | x | | x | | x | | x | |
| B_A_NH_20 | | x | | x | | | x | x | |
| A_A_H2O_60 | x | | | x | | x | | | x |
| A_A_NH_60 | x | | | x | | | x | | x |
| B_A_H2O_60 | | x | | x | | x | | | x |
| B_A_NH_60 | | x | | x | | | x | | x |
| A_AT_H2O_20 | x | | | | x | x | | x | |
| A_AT_NH_20 | x | | | | x | | x | x | |
| B_AT_H2O_20 | | x | | | x | x | | x | |
| B_AT_NH_20 | | x | | | x | | x | x | |
| A_AT_H2O_60 | x | | | | x | x | | | x |
| A_AT_NH_60 | x | | | | x | | x | | x |
| B_AT_H2O_60 | | x | | | x | x | | | x |
| B_AT_NH_60 | | x | | | x | | x | | x |

3.4 Meritve mase in spremembe dolžine

3.4.1 Meritve mase

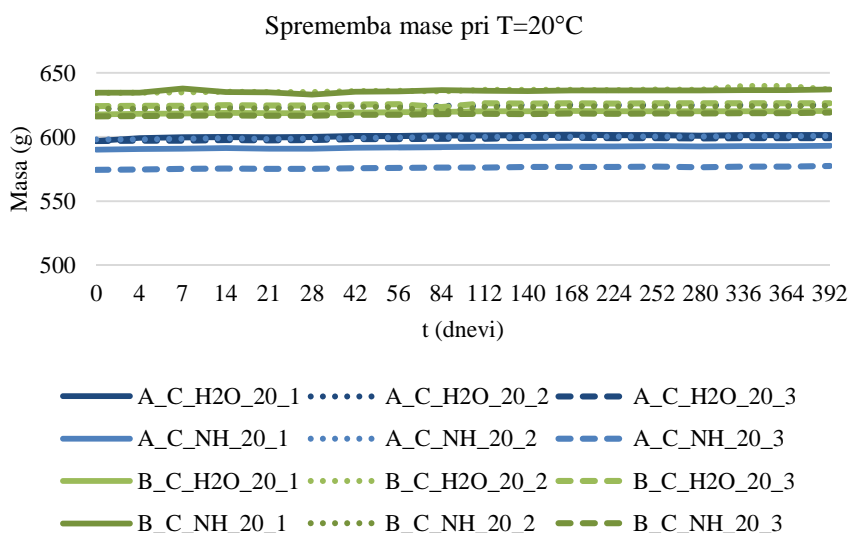
Meritve mase so potekale v časovnem obdobju enega leta, od izpostavitve maltnih prizem različnim pogojem staranja v različnih časovnih intervalih, za vseh šest pripravljenih mešanic. Privih 28 dni smo meritve izvajali vsakih 7 dni, od 28. do 56. dneva na vsakih 14 dni in od 56. dneva do 1 leta na vsakih 28 dni. Meritve smo izvajali na treh vzorcih iz posamezne mešanice (oznaki dodana še št. preizkušanca). Meritve smo izvajali pri sobni temperaturi in vlažnosti. Vzorci so bili zasičeni z vodo, površinsko suhi in ohlajeni na sobno temperaturo.

Uporabljena je bila tehnica s kapaciteto 4200 g in natančnostjo 0,01 g.

Pri meritvah v obdobju enega leta je prišlo do težav z obstojnostjo vzorcev na osnovi apnenega testa. Apno kot vezivo v vlažnem okolju ni obstojno. Vzorci so bili ves čas v celoti pokriti z izbrano raztopino. Postali so krhki in prišlo je do lomljenja vzorcev, predvsem vzorcev, pripravljenih iz mešanice A_A.

3.4.1.1 Cementno vezivo

Na spodnji sliki (Slika 20) so prikazani rezultati meritve merjene mase cementnih maltnih prizem za mešanici A_C in B_C (cementno vezivo in karbonatni agregat). Prizmice so bile izpostavljene raztopini deionizirane H₂O ali 1M NaOH ter temperaturi 20 °C. Razvidno je, da masa prizmic ostaja enaka za posamezen vzorec in se tekom enega leta ne spreminja (Slika 20). Masa prizmic iz mešanice A_C je v primerjavi s prizmicami iz mešanice B_C nižja v povprečju za 30 g (to je ≈5 %).

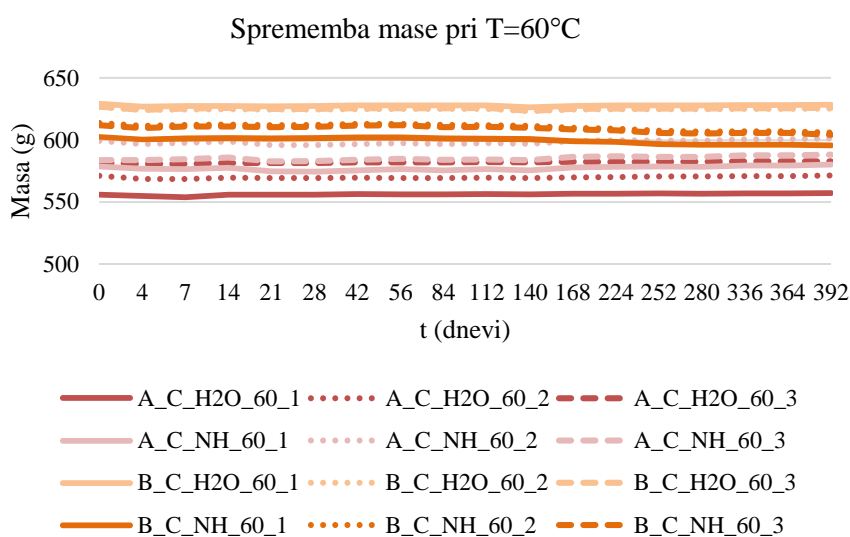


Slika 20: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C

Figure 20: Results of mass change on samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year

Podobno kot pri temperaturi 20 °C tudi pri temperaturi 60 °C masa posameznih vzorcev iz serije A_C_H2O_60, A_C_NH_60 in B_C_H2O ostaja skozi obdobje enega leta nespremenjena (Slika 21). Pri vzorcih B_C_NH_60 smo zabeležili padec mase (Slika 21) za 7 g pri vseh treh preizkušancih. Masa začne padati po petih mesecih. Razlog za padec mase lahko pripišemo napredovanju ACR. Mikroskopska analiza spremljanja napredovanja ACR in opis vzorca sta podana v poglavju 3.6 in 3.7. Po šestih mesecih so že opazne očitne spremembe v mikrostrukturi vzorcev iz serije B_C_NH_60.

Avtor Katayama [55] je izračunal, da pride do zmanjšanja volumna dolomitnega agregata za -5 % zaradi procesa dedolomitizacije, kar bi lahko posledično imelo vpliv na zmanjšanje mase.



Slika 21: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C

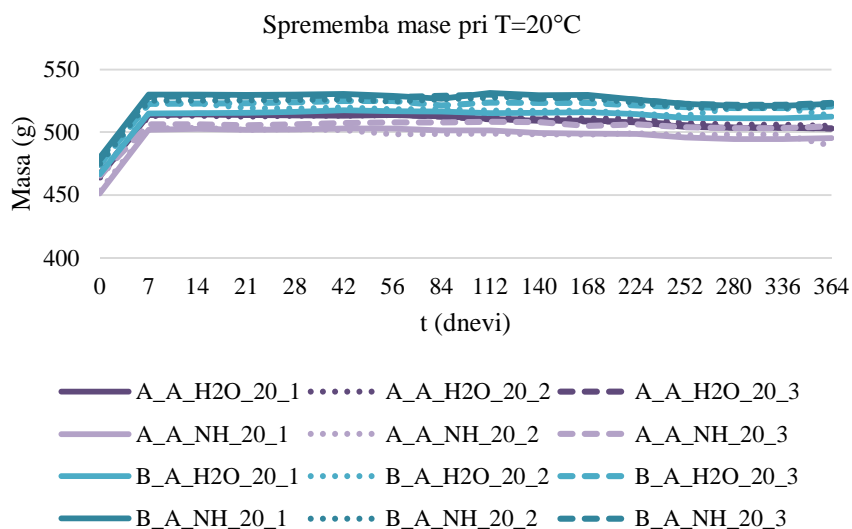
Figure 21: Results of mass change on samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year

3.4.1.2 Apneno vezivo

Prva meritev (0 dni) mase vzorcev maltnih prizmic iz mešanic A_A in B_A (apneno testo in karbonatni agregat) je potekala na suhih vzorcih. Zaradi vstopa vode v odprte pore je prišlo do povečanja mase vzorcev po sedmih dneh (Sliki 22 in 23). Na Sliki 22 so prikazane spremembe v masi za obe mešanici, izpostavljeni raztopini deionizirane H₂O ali 1M NaOH pri temperaturi 20 °C za obdobje enega leta. Masa ostaja po zasičenju z raztopino približno enaka, vendar skozi celotno obdobje enega leta počasi pada. Vzrok za padec mase pri vzorcih je lahko izguba materiala zaradi narave apnenega veziva.

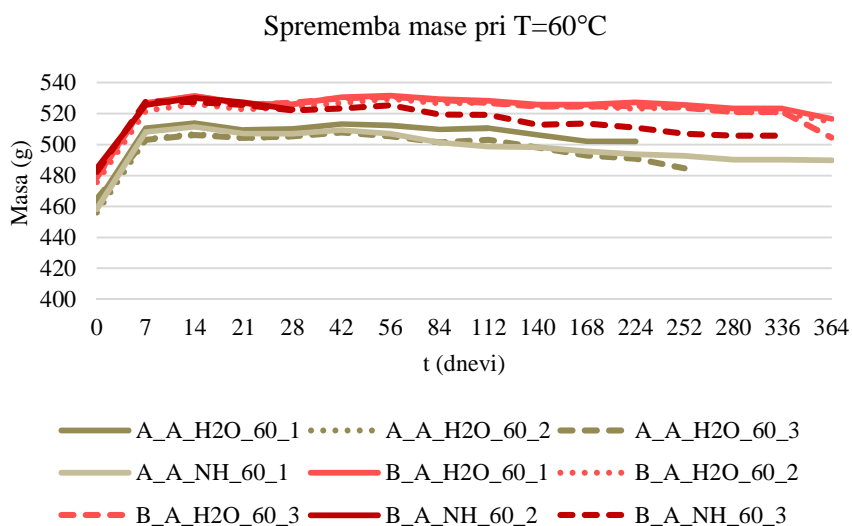
Na Sliki 23 so predstavljeni rezultati meritve mase vzorcev, ki so bili eno leto izpostavljeni temperaturi 60 °C in raztopini deionizirane H₂O ali 1M NaOH. Razvidno je, da masa tudi tukaj potem, ko so prizme dosegle zasičeno stanje, pada skozi celotno obdobje. Vzroke za padec mase ponovno pripišemo izgubi materiala. Padec mase je večji pri vzorcih iz apnenčastega agregata (A_A_H2O_60 in A_A_NH_60) v primerjavi z vzorcem iz dolomitnega agregata, izpostavljenega raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C (B_A_NH_60). Razlog za ta pojav je najverjetneje reakcija med dolomitnim agregatom in apnenim

vezivom. Posledica reakcije je sprememba v mikrostrukturi na stiku med spremenjenim agregatnim zrnem in apnenim vezivom, kar je predstavljeno v poglavju 3.6 in 3.7.



Slika 22: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C

Figure 22: Results of mass change on samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year

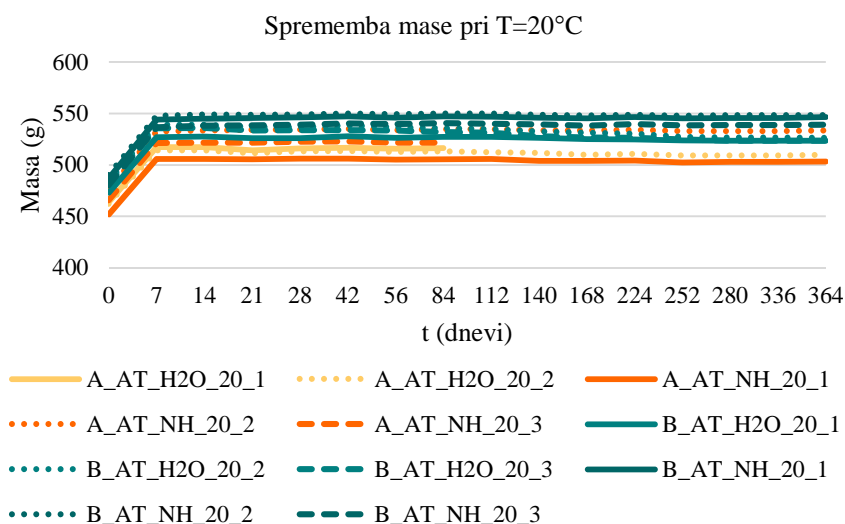


Slika 23: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C

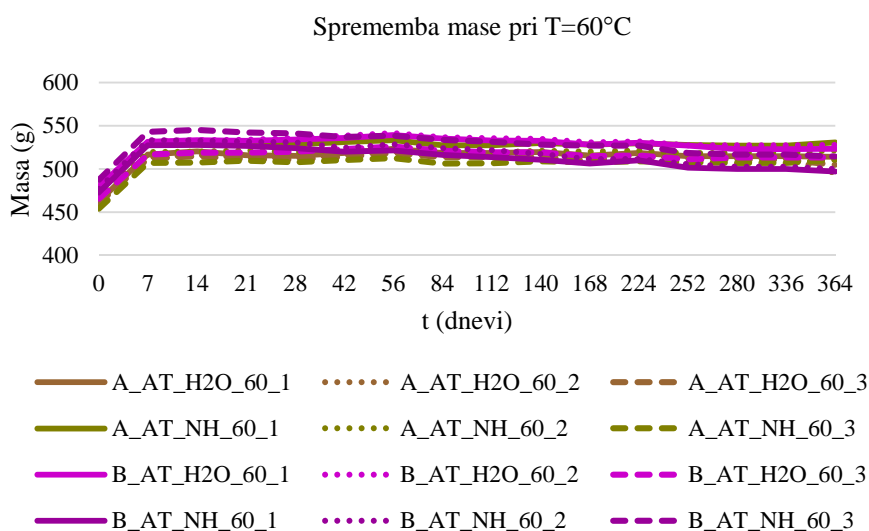
Figure 23: Results of mass change on samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year

3.4.1.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Prav tako lahko zasledimo povečanje mase za vzorce, narejene iz mešanic A_AT in B_AT (karbonatni agregat in vezivo na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa) v prvih sedmih dneh (Sliki 24 in 25), kar je posledica vpijanje raztopine do zasičenega stanja. Pri vzorcih, izpostavljenih temperaturi 20 °C, masa skozi celotno obdobje enega leta ostaja praktično enaka (Slika 24). Padec mase je večji pri temperaturi 60 °C (Slika 25). Vzrok za padec prav tako pripišemo naravi veziva in posledično izgubi materiala.



Slika 24: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C
Figure 24: Results of mass change on samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year



Slika 25: Rezultati meritve spremembe mase skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C
Figure 25: Results of mass change on samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year

3.4.2 Meritve dolžine

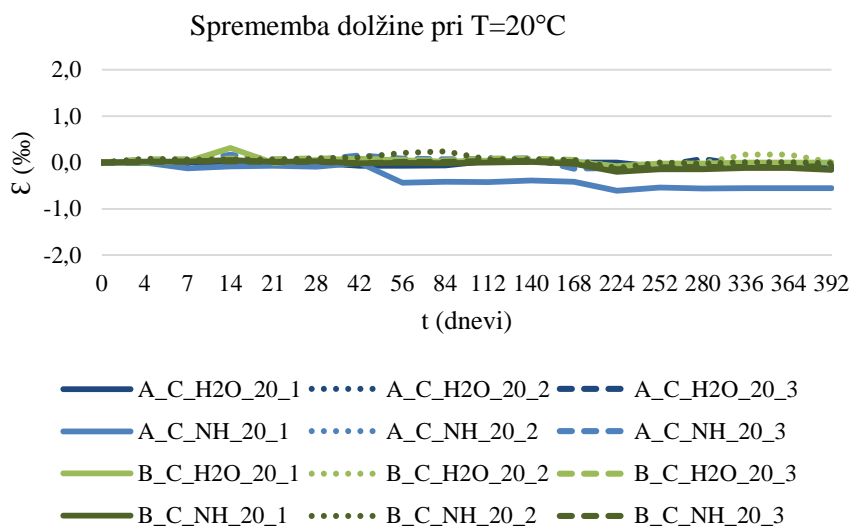
Meritve dolžine so potekale v časovnem obdobju enega leta, od izpostavitve maltnih prizem različnim pogojem staranja v različnih časovnih intervalih, za vseh šest pripravljenih mešanic. Prvih 28 dni smo meritve izvajali vsakih 7 dni, od 28. do 56. dneva na vsakih 14 dni in od 56. dneva do 1 leta na vsakih 28 dni. Meritve smo izvajali na treh vzorcih iz posamezne mešanice (oznaki dodana še št. preizkušanca). Meritve smo izvajali pri sobni temperaturi in relativni vlagi. Vzorci so bili v z vodo zasičenem površinsko suhem vlažnostnem stanju.

Meritve smo izvedli s pomočjo deformetra z merilno urico v merilnem območju od 0 mm do 12,5 mm in z natančnostjo 0,001 mm. Pred vsako serijo meritev smo deformeter umerili z Invar® referenčno prizmico dimenzije 40*40*160 mm.

V obdobju enega leta smo se pri meritvah dolžine srečali predvsem s težavami, kot so poškodbe na vzorcih, poškodbe v območju reperjev ali celo izguba reperjev iz vzorcev, nekateri vzorci pa so se prelomili. Posledica tovrstnih dogodkov je povečana napaka meritev. Pri tem moramo poudariti, da so bili vzorci v celoti pokriti z raztopino in nekateri izpostavljeni ekstremnim pogojem, kot so npr. raztopina 1M NaOH in temperatura 60 °C. Največ težav je bilo z vzorci, pri katerih smo kot vezivo uporabili apneno testo.

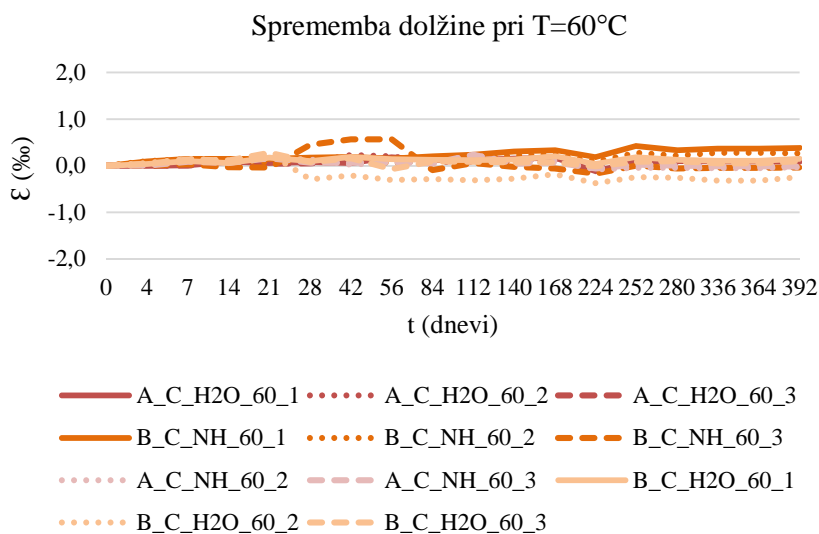
3.4.2.1 Cementno vezivo

Na Slikah 26 in 27 so prikazane spremembe v dolžini maltnih prizmic iz mešanic A_C in B_C (karbonatni agregat in vezivo čisti portlandski cementni klinker). Večjih sprememb v dolžini maltnih prizmic, tako pri temperaturi 20 °C kot pri temperaturi 60 °C, nismo izmerili (Sliki 26 in 27). Spremembe ± 5 ‰ glede na dolžino prizme pripišemo napaki meritve.



Slika 26: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C

Figure 26: Results of length change of samples made with cement mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year



Slika 27: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi cementa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C

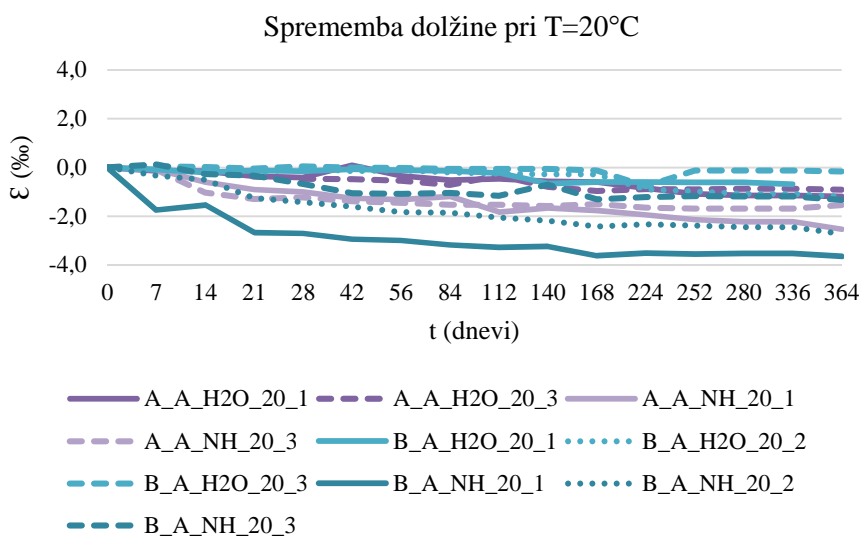
Figure 27: Results of length change of samples made with cement mortar and exposed to temperature T 60 °C. Measurement time was one year

3.4.2.2 Apneno vezivo

Pri meritvah vzorcev, katerih vezivo je apneno testo in kot agregat uporabljen karbonatni agregat (mešanici A_A in B_A), je tekom 1 leta prišlo do več težav pri izvajanju meritev. Največ težav smo imeli z izpadanjem reperjev in lomljenjem vzorcev, predvsem pri temperaturi 60 °C. Razlog za nastale težave je narava apnenega veziva, ki ni obstojno v vlažnem okolju.

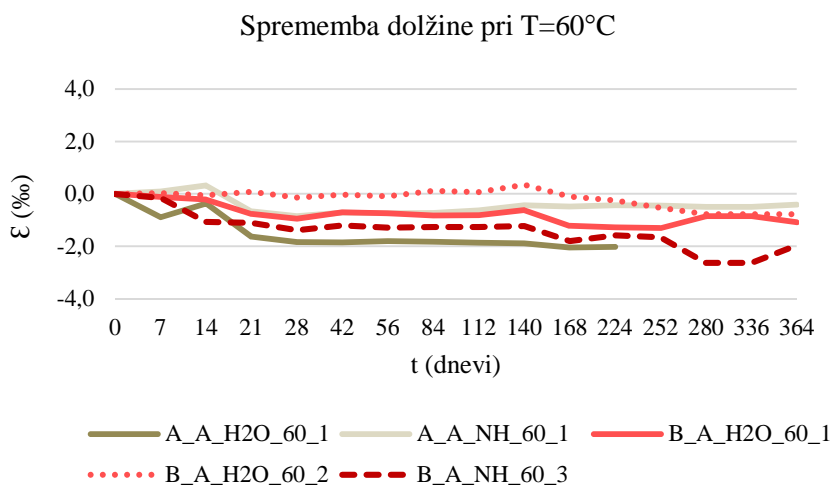
Na vseh vzorcih z apnenim vezivom smo izmerili krčenje (Slika 28 in Slika 29).

Pri vzorcih A_A_H2O_20 in B_A_H2O_20 je krčenje znašalo približno 1 ‰ (Slika 28), medtem ko smo pri vzorcih A_A_NH_20 in B_A_NH_20 zabeležili večje krčenje (Slika 28). Pri vzorcih A_A_H2O_60, B_A_H2O_60, A_A_NH_60 in B_A_NH_60 na grafih (Slika 29) opazimo večja odstopanja, ki jih lahko pripišemo napaki meritve in težavam z obstojnostjo vzorcev v »agresivnem« mediju.



Slika 28: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C

Figure 28: Results of length change of samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year.

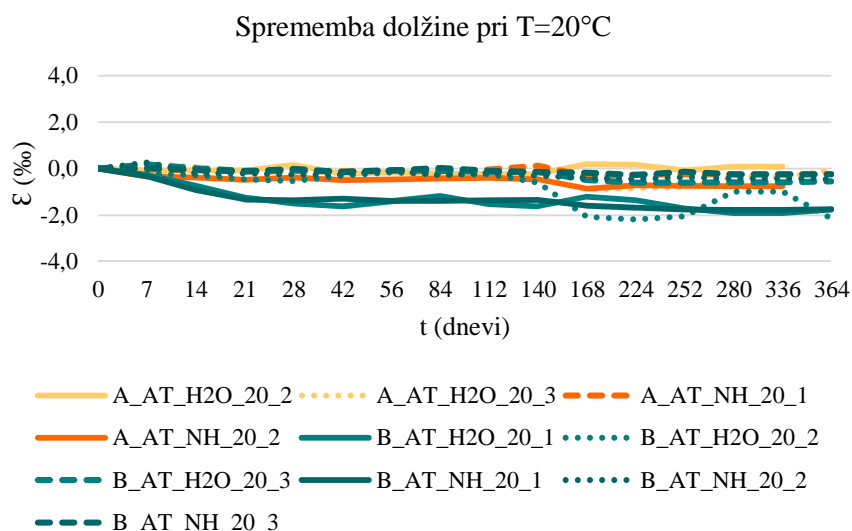


Slika 29: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C

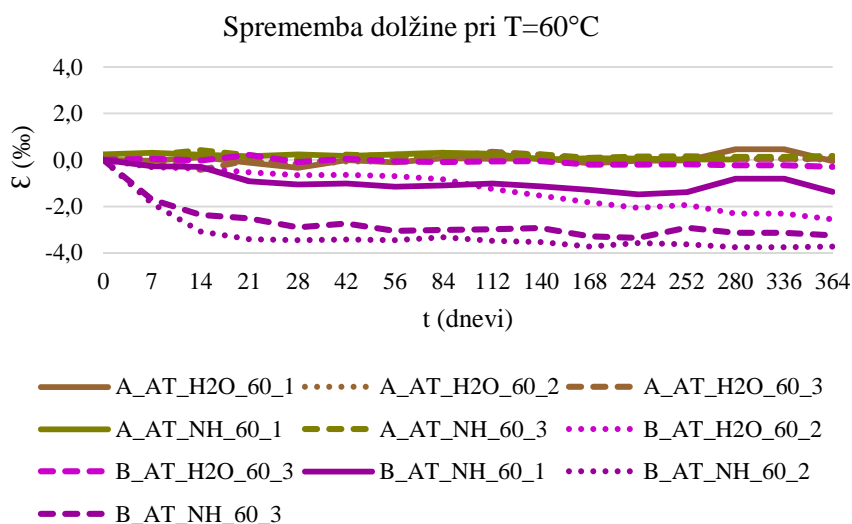
Figure 29: Results of length change of samples made with lime putty mortar and exposed to temperature T = 60 °C. Measurement time was one year

3.4.2.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Prav tako kot pri maltnih prizmicah na osnovi apnenega testa se tekom enega leta pojavijo težave pri spremljanju krčenja pri prizmicah, narejenih iz mešanic A_AT in B_BT (apneno testo z dodatkom tufa in karbonatni agregat). Na spodnji sliki (Slika 30) so prikazane spremembe dolžine maltnih prizmic, izpostavljenih temperaturi 20 °C. Večje spremembe smo zaznali pri vzorcih, izpostavljenih temperaturi 60 °C (Slika 31).



Slika 30: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 20 °C
Figure 30: Results of length change of samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year



Slika 31: Rezultati meritve spremembe dolžine skozi obdobje enega leta za vse vzorce na osnovi apnenega testa z dodatkom tufa, izpostavljene temperaturi T = 60 °C
Figure 31: Results of length change of samples made with lime putty mortar with tuff and exposed to temperature T = 20 °C. Measurement time was one year

3.4.3 Diskusija

Na vzorcih, pripravljenih iz vseh šestih mešanic, smo v obdobju enega leta spremljali spremembe mase in dolžine maltnih prizmic dimenzij $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$. V tem času je na vzorcih, ki so bili izpostavljeni različnim okoljskim pogojem, prišlo do poškodb, predvsem na vzorcih, narejenih na osnovi apnenega testa. Razlog za nastale težave, kot so izpadanje reperjev, izguba materiala in poškodbe (izguba vzorcev) vzorcev, pripišemo apnenemu vezivu, ki ni obstojno v vodi in s tem tudi ne v različnih raztopinah. Največ težav smo imeli z vzorci, pripravljenih iz mešanice A_A.

Ker so zgoraj navedene težave s prizmicami z apnenim vezivom lahko vplivale na izmerjene spremembe v dolžini vzorcev in ker ne moremo ločiti dela izmerjenega krčenja, ki je dejansko posledica krčenja veziva in dela, ki bi lahko bil posledica navedenih težav, bomo v nadaljevanju diskutirali le rezultate preiskav prizmic s cementnim vezivom.

Iz rezultatov meritev mase je razvidno, da masa ostaja v splošnem nespremenjena. Pri vzorcih B_C_NH_60 pride do padca mase po obdobju petih mesecev (Slika 21), kar povezujemo z napredovanjem ACR. ACR ni ekspanzijska reakcija [55]. To so potrdile tako predhodne preiskave [57,58], kot tudi naše meritve sprememb dolžin na preizkušancih, izpostavljenih raztopini deionizirane vode ali raztopini 1M NaOH v obeh temperaturnih območjih (Sliki 26 in 27). Napaka meritve se giblje znotraj 0,5 ‰ in jo lahko v tem primeru pripišemo nepopolni poziciji reperjev ter napaki deformetra.

Za prizmice z apnenim vezivom pa naj omenimo le, da največjo obstojnost vzorcev zaznamo pri vzorcih B_A_NH_60. Razlog je najverjetneje reakcija med dolomitnim agregatom in apnenim vezivom.

3.5 Mehanske preiskave

Preiskave tlačne in upogibne trdnosti na maltnih prizmicah so bile opravljene skladno s standardom EN 1015-15 [74]. Pri tem smo uporabili univerzalni preizkuševalni stroj Roell-Amsler s kapaciteto 100 kN. Preiskave smo izvajali v obdobju enega leta. Stanje 0 označuje mehanske lastnosti preizkušancev pred izpostavitvijo pospešenim pogojem staranja. Mehanske preiskave smo izvedli po obdobju enega (stanje 1M), treh (stanje 3M) in šestih mesecev (stanje 6M) ter enega leta (stanje 1L) od izpostavitve različnim pogojem staranja. Preizkušanci so bili v času preizkušanja v z raztopino zasičenem površinsko suhem stanju. Izjema so vzorci na osnovi apnenega testa in apnenega testa z dodatkom tufa v stanju 0 (pred izpostavitvijo pospešenim pogojem staranja), ki so bili suhi.

V vsakem časovnem obdobju smo za posamezno serijo (različne mešanice, različni pogoji staranja) preizkusili po tri maltne prizmice za določitev upogibne trdnosti in po šest preizkušancev za določitev tlačne trdnosti. Rezultati mehanskih preiskav so podani v poglavjih 3.5.1 in 3.5.2.

Med preizkušanjem vzorcev na večje težave nismo naleteli, smo pa bili omejeni s številom vzorcev pri temperaturi 60 °C zaradi prostornine sušilnice. Zaradi tega smo nekatere vzorce pri temperaturi 60 °C spremljali le šest mesecev.

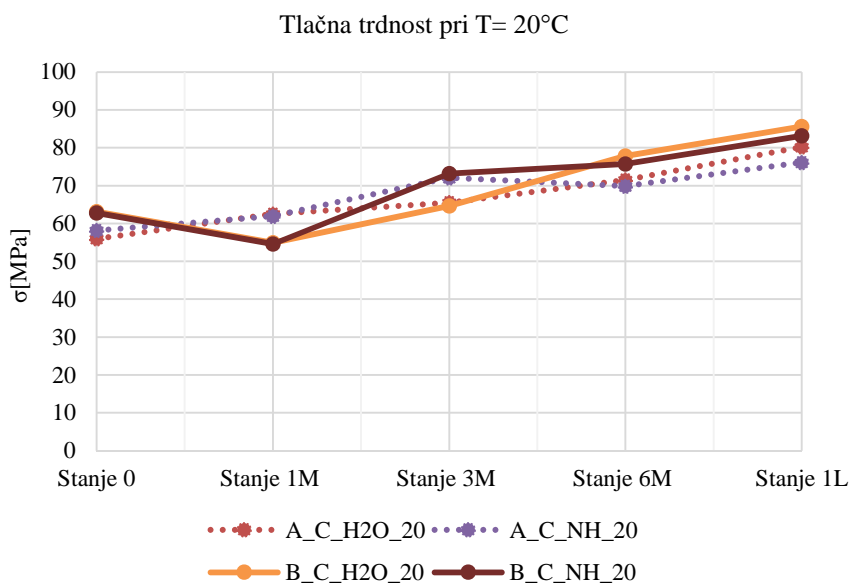
3.5.1 Tlačne trdnosti

3.5.1.1 Cementno vezivo

Na Slikah 32 in 33 so predstavljeni rezultati tlačnih trdnosti preizkušancev na osnovi cementnega veziva (mešanici A_C in B_C), izpostavljenim raztopinam deionizirane vode ali 1M NaOH pri temperaturi 20 °C ali 60 °C.

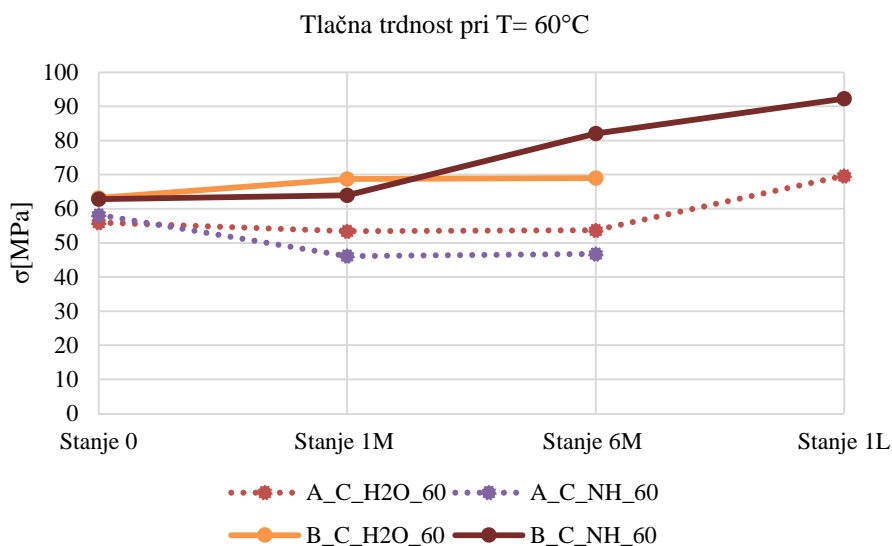
Rezultati po posameznih vzorcih so predstavljeni v nadaljevanju, kjer številčne vrednosti predstavljajo povprečno vrednost šestih preizkušancev.

S Slike 32 je razvidno, da tlačna trdnost enakomerno raste s časom izpostavljenosti raztopini za preizkušance A_C_H2O in A_C_NH ter po enem letu znaša v povprečju 80 MPa za vzorec A_C_H2O in 76 MPa za vzorec A_C_NH. Pri mešanici B_C lahko ugotovimo, da je tlačna trdnost preizkušancev po enem letu za približno 6 MPa višja od trdnosti preizkušancev iz mešanice A_C. Pri starosti en mesec po izpostavitvi raztopinam pride do padca tlačne trdnosti pri obeh preizkušancih (B_C_H2O in B_C_NH). Ta znaša v povprečju 54 MPa (Slika 32). Tlačna trdnost ponovno naraste po treh mesecih, ko že preseže tlačno trdnost v stanju 0 (Slika 32). Tlačna trdnost po enem letu znaša za B_C_H2O v povprečju 86 MPa in za B_C_NH v povprečju 83 MPa (Slika 32).



Slika 32: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 20^{\circ}\text{C}$
Figure 32: Average compressive strength of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 20^{\circ}\text{C}$

Prav tako beležimo strm porast tlačne trdnosti pri vzorcih B_C_NH, ki so bili izpostavljeni temperaturi 60°C (Slika 33). S spodnje slike (Slika 33) je razvidno, da tlačna trdnost po prvem mesecu po izpostavljenosti raztopini 1M NaOH ostaja približno enaka kot v stanju 0, po šestih mesecih (stanje 6M) znaša že 82 MPa in po enem letu (stanje 1L) 92 MPa (Slika 33). Tlačna trdnost za vzorce A_C_H2O je prvih šest mesecev približno 53 MPa (Slika 33), po enem letu pa naraste in znaša v povprečju približno 70 MPa (Slika 33).



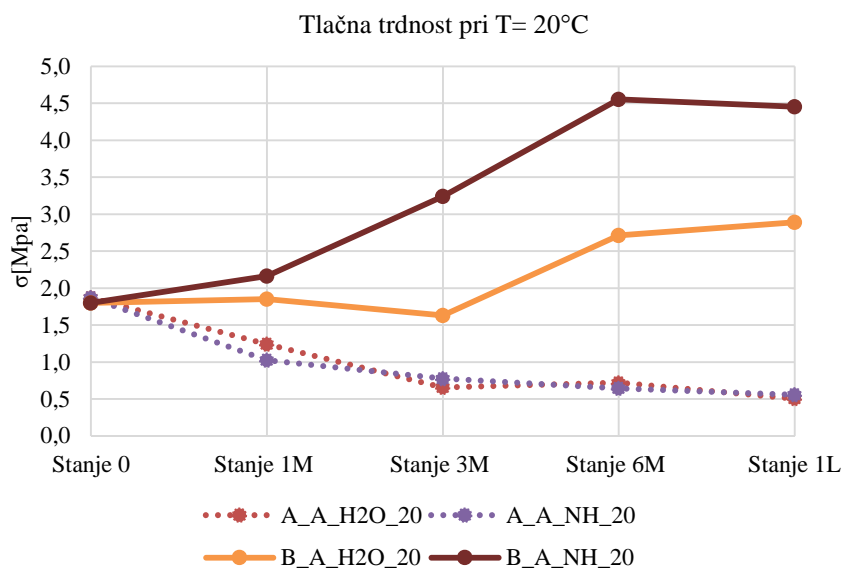
Slika 33: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje šestih mesecev in enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi $T = 60^{\circ}\text{C}$
Figure 33: Average compressive strength of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature $T = 60^{\circ}\text{C}$

Na vzorcih A_C_NH in B_C_H2O smo tlačne trdnosti spremljali le šest mesecev, saj smo bili omejeni z velikostjo sušilnice. Odločitev, katere vzorce bomo starali šest mesecev in katere eno leto, temelji na rezultatih predhodnih preiskav, podanih v prispevku z naslovom »Alkali-carbonate reaction in concrete and its implications for a high rate of long-term compressive strength increase« [58]. Pri vzorcih A_C_NH znaša tlačna trdnost 58 MPa, za stanje 0, po enem in šestih mesecih (stanje 1M in stanje 6M) je tlačna trdnost približno 46 MPa (Slika Slika 33). Tlačna trdnost pri vzorcih B_C_H2O je 63 MPa, za stanje 0, za stanji 1M in 6M pa tlačna trdnost naraste za 6 MPa, kar je razvidno iz Slike 33.

3.5.1.2 Apneno vezivo

Na Slikah 34 in 35 so podani rezultati za mešanici A_A in B_A, izpostavljeni različnim okoljskim pogojem.

Na Sliki 34 so prikazani rezultati tlačnih trdnosti za preizkušance, izpostavljene temperaturi 20 °C. Tlačna trdnost za mešanico A_A v stanju 0 je 1,87 MPa (Slika 34). Skozi obdobje enega leta tlačna trdnost vzorcev A_A_H2O kot tudi vzorcev A_A_NH pada in po enem letu znaša le še približno 0,5 MPa.



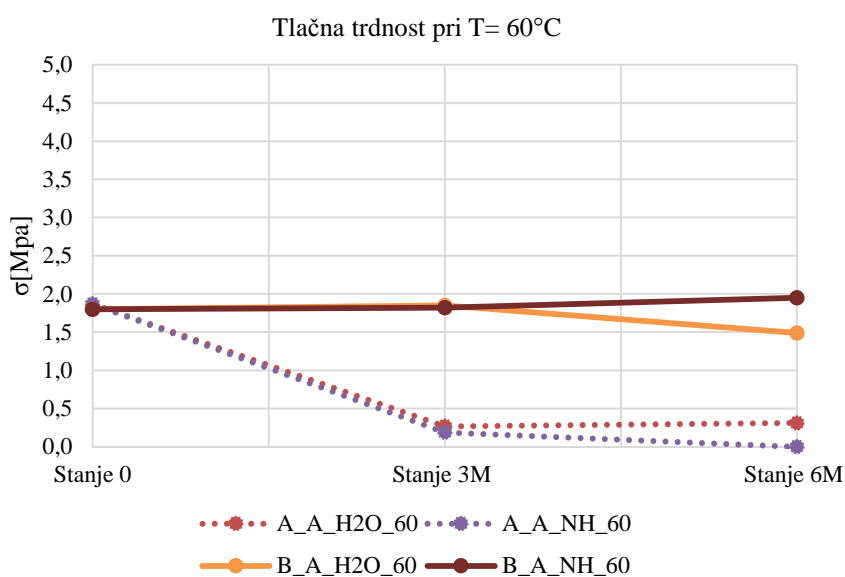
Slika 34: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 20 °C

Figure 34: Average compressive strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 20 °C

Bistveno drugače kot vzorci iz mešanice A_A se obnašajo vzorci, pripravljene iz mešanice B_A. Njihova tlačna trdnost v raztopini narašča. Za vzorce B_C_H2O tlačna trdnost znaša po enem mesecu (stanje 1M) 1,85 MPa, po treh (stanje 3M) 1,63 MPa, po šestih (stanje 6M) 2,71 MPa in po enem letu (stanje 1L) 2,89 MPa (Slika 34). Še večji porast tlačne trdnosti skozi obdobje enega leta beležimo pri vzorcih B_A_NH (Slika 34). Tlačna trdnost raste do stanja 6M, potem se ustali pri približno 4,5 MPa (Slika 34). Tlačna trdnost znaša po enem mesecu (stanje 1M) 2,16 MPa, po treh (stanje 3M) 3,24 MPa, po šestih (stanje 6M) 4,56 MPa in po enem letu (stanje 1L) 4,46 MPa (Slika 34).

Še slabše kot pri temperaturi 20 °C se obnašajo vzorci A_A_H2O in A_A_NH pri temperaturi 60 °C, ki predstavlja za malte z apnenim vezivom agresivnejše okolje. Iz Slike 35 je razvidno, da tlačna trdnost pade pod 0,5 MPa že po treh mesecih. Vzorce smo spremljali skozi obdobje šestih mesecev. Na vzorcih A_A_NH po šestih mesecih (stanje 6M) tlačne trdnosti nismo uspeli izmeriti (Slika 35).

Vzorci B_A_H2O in B_A_NH skozi obdobje treh mesecev (stanje 3M) ohranijo tlačno trdnost (Slika 35). Po šestih mesecih (stanje 6M) tlačna trdnost vzorcev B_A_H2O pade za 0,36 MPa in znaša 1,49 MPa (Slika 35). Tlačna trdnost za vzorce B_A_NH po šestih mesecih (stanje 6M) znaša 1,95 MPa (Slika 35).



Slika 35: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje šestih mesecev, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 60 °C
Figure 35: Average compressive strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 60 °C

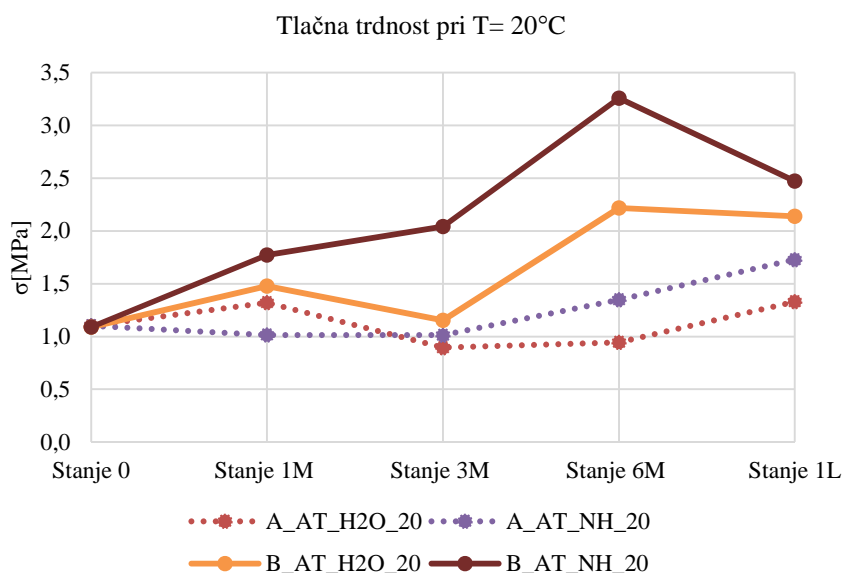
S Slik 34 in 35 je razvidno, da se vzorcem A_A_H2O in A_A_NH tlačna trdnost ekstremno zmanjša, ne glede na temperaturo raztopine. Razlog za tak padec pripišemo apnenemu vezivu, ki ni obstojno v vodi in s tem tudi ne v raztopini. V našem primeru so bile prizmice v celoti pokrite z raztopino, kar je botrovalo zmehčanju veziva in posledično bistveno poslabšalo stik med agregatnimi zrnji in vezivom.

Pri vzorcih B_A_H2O in B_A_NH se tlačna trdnost povečuje ali ohrani, kljub ekstremnim okoljskim pogojem za apneno vezivo (1M raztopina NaOH in/ali temperatura 60 °C) (Sliki 34 in 35). Razlog za dvig tlačne trdnosti v vodi je najverjetneje reakcija med dolomitnim agregatom in apnenim vezivom (ACR), ki vpliva na stik med agregatnimi zrnji in vezivom. Rezultati mikroskopske analize in vpliv reakcije na stik med agregatom in vezivom bodo podrobneje predstavljeni v poglavjih 3.6 in 3.7. Pri vzorcu B_A_H2O_60 in B_A_NH_60 pa razlog za nespremenjeno tlačno trdnost (Slika 35) lahko pripišemo dvema nasprotujočima si vplivoma. Po eni strani ACR vpliva na dvig tlačne trdnosti, medtem ko ima mehčanje veziva ravno nasproten učinek. Slednje ugotovitve so predstavljene tudi v prispevku [75].

3.5.1.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Preiskave tlačne trdnosti za preizkušance iz karbonatnega agregata in apnenega testa z dodatkom tufa, smo opravili le na vzorcih, izpostavljenih temperaturi 20 °C in obema raztopinama. Rezultati so predstavljeni na spodnji sliki (Slika 36). Za vse vzorce lahko opazimo rast tlačne trdnosti s trajanjem izpostavitve. Višje tlačne trdnosti dosežejo vzorci B_AT_H2O in B_AT_NH, v primerjavi z vzorci A_AT_H2O in A_AT_NH (Slika 36).

Za razliko od vzorcev z apnenim testom kot edinim vezivom, tlačne trdnosti v primeru uporabe tufa kot mineralnega dodatka apnu rastejo s časom izpostavljenosti raztopinam za obe sestavi malte, kar je posledica pucolanske reakcije med tufom in portlanditom. S to reakcijo postane vezivo obstojnejše v vodi ali raztopini, kot posledica hidravličnih komponent. Bistveno večje povečanje tlačnih trdnosti v primeru vzorcev B_AT_H2O in B_AT_NH pripišemo reakciji ACR, ki ima vpliv na trdnost stika med agregatnimi zrni in vezivom. Vpliv reakcije na vzorce bo predstavljen v poglavjih 3.6 in 3.7.



Slika 36: Povprečna tlačna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom z dodatkom tufa skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 20 °C

Figure 36: Average compressive strength of specimens with lime binder and tuff addition, exposed up to one year to the solutions with temperature T = 20 °C

3.5.2 Upogibne trdnosti

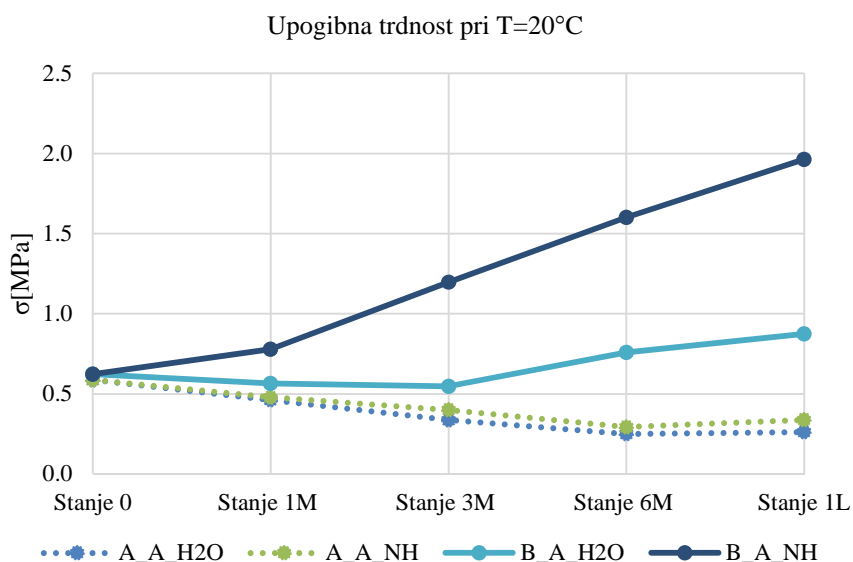
3.5.2.1 Cementno vezivo

Upogibne trdnosti na vseh vzorcih, izpostavljenih temperaturi 20 °C in raztopinama (destilirana H₂O in 1M NaOH) tekom enega leta, so bile v skladu s pričakovanji. Končna upogibna trdnost za vzorce iz mešanic A_C in B_C znaša med 11 in 13 MPa.

Prav tako ni večjih odstopanj med rezultati za vzorce, ki so bili izpostavljeni temperaturi 60 °C. Upogibne trdnosti znašajo po šestih mesecih med 10,6 in 14,9 MPa za obe mešanici, A_C in B_C.

3.5.2.2 Apneno vezivo

Pri vzorcih na osnovi apnenega veziva lahko zasledimo podobno obnašanje pri upogibnih trdnostih, kot so se vzorci obnašali v primeru preiskav tlačnih trdnosti. Upogibna trdnost v stanju 0 je za vzorce A_A_H2O in A_A_NH 0,59 MPa ter za vzorce B_A_H2O in B_A_NH 0,62 MPa (Slika 37). Vsem vzorcem z apnenčastim agregatom, A_A_H2O in A_A_NH, se upogibna trdnost skozi obdobje enega leta zmanjšuje. Izmerjena upogibna trdnost po enem letu znaša za oba vzorca okoli 0,3 MPa (Slika 37). Veliko večjo upogibno trdnost dosežejo vzorci B_A_NH. Upogibna trdnost znaša po enem mesecu (stanje 1M) 0,78 MPa, po treh mesecih (stanje 3M) 1,20 MPa, po šestih mesecih (stanje 6M) 1,60 MPa in po enem letu (stanje 1L) 1,96 MPa (Slika 37). Nekoliko nižje upogibne trdnosti dosežejo vzorci B_A_H2O. Po enem letu upogibna trdnost ne preseže vrednosti 1 MPa (Slika 37).



Slika 37: Povprečna upogibna trdnost preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 20 °C

Figure 37: Average flexural strength of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 20 °C

Tako kot v primeru tlačne trdnosti sklepamo, da je razlog za padec upogibne trdnosti pri vzorcih A_A_H2O in A_A_NH mehčanje apnenega testa in s tem tudi poslabšanje trdnosti stika med vezivom in zrni agregata in s tem izguba značilnih karakteristik za apnene malte. Tudi pri temperaturi 60 °C zasledimo enak trend, saj upogibne trdnosti po šestih mesecih nismo uspeli izmeriti. Za ohranitev upogibne trdnosti vzorcev B_A_H2O in B_A_NH, tako pri temperaturi 20 °C kot pri 60 °C je verjetno razlog ACR. Upogibna trdnost vzorcev B_A_H2O in B_A_NH, pri temperaturi 60 °C po šestih mesecih znaša 0,49 MPa za vzorce B_A_H2O in 0,63 MPa za vzorce B_A_NH.

3.5.2.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Upogibna trdnost mešanic A_AT in B_AT je bila spremljana skozi obdobje enega leta na vzorcih, ki so bili izpostavljeni temperaturi 20 °C. Upogibna trdnost dokaj enakomerno narašča za vse vzorce (A_AT_H2O, A_AT_NH, B_AT_H2O in B_AT_NH) in po enem letu znaša od 0,6 do 0,75 MPa.

3.5.3 Diskusija

Kot referenčne sestave smo izbrali vzorce iz mešanic A_C in B_C, torej vzorce, pripravljene iz karbonatnega agregata in portlandskega cementa. Rezultati preiskav tlačne in upogibne trdnosti so potrdili ugotovitve predhodno opravljenih preiskav [58], ki so pokazale, da višje tlačne trdnosti pripadajo maltnim prizmicam z dolomitnim agregatom (agregat B). Kot je razvidno s Slik 32 in 33, tlačna trdnost najbolj naraste na vzorcih B_C_NH, predvsem pri temperaturi 60 °C. V primeru upogibnih trdnosti razlik med maltami z apnenčastim in dolomitnim agregatom nismo zasledili, kar kaže na to, da ACR vpliva na tlačno trdnost malte, upogibne trdnosti pa verjetno bistveno ne spremeni.

Vzorci z vezivom iz apnenega testa (mešanici A_A in B_A) so bili pripravljene z namenom študija ACR v enostavnem sistemu, hkrati pa smo želeli pripraviti čisto apneno malto, ki bi bila čim bolj obstojna v različnih, predvsem vlažnih okoljskih pogojih. Rezultati tlačne in upogibne trdnosti so pokazali, da so maltne prizmice, pripravljene iz mešanice A_A, podvržene ekstremnemu zmanjšanju trdnosti s trajanjem izpostavljenosti. Po enem letu v raztopinah je bila njihova trdnost blizu 0 MPa. Maltne prizmice so bile v celoti prekrite z raztopino, kar je privedlo do mehčanja apnenega veziva in s tem posledično tudi do poslabšanja stika med agregatnimi zrni in vezivom ter izgube materiala. Trdnosti prizmic z dolomitnim agregatom (mešanica B_A) se vsaj ohranijo.

Pri vzorcih B_A_H2O_20 in B_A_NH_20 lahko opazimo trend višanja tako tlačnih kot upogibnih trdnosti (Sliki 34 in 37). Kot pomembno dejstvo naj izpostavimo, da se mehanske lastnosti ohranijo na vzorcih, ki so izpostavljeni raztopini in temperaturi 60 °C. Razlog za ohranitev mehanskih lastnosti pripišemo ACR, ki vpliva na trdnost stika med agregatnim zrnem in vezivom hkrati pa mehčanje veziva vpliva na vzorce ravno nasprotno.

Povišana temperatura in zasičenost z vodno raztopino predstavljata ekstremne pogoje za apnene malte, ki praviloma niso obstojne v tovrstnih pogojih, saj je apneno vezivo zračno vezivo. Zato ohranitev trdnosti v tovrstnih pogojih predstavlja pomembno lastnost apnenih malt. Vpliv ACR reakcije bi zato lahko izkoristili pri pripravi sanacijskih malt za prenovo objektov stavbne dediščine, še posebej v predelih z višjo vlažnostjo zidov.

Iz rezultatov mehanskih preiskav lahko sklepamo, da ima ACR vpliv na mehanske karakteristike malt, predvsem na tlačno trdnost, ne glede na vrsto uporabljenega veziva. Na upogibno trdnost pa vpliva predvsem v primeru maltnih prizmic z vezivom iz apnenega testa. Reakcija ACR ima večji vpliv pri višji temperaturi ($T = 60\text{ °C}$) in pri raztopini 1M NaOH.

3.5.4 Dinamični modul elastičnosti

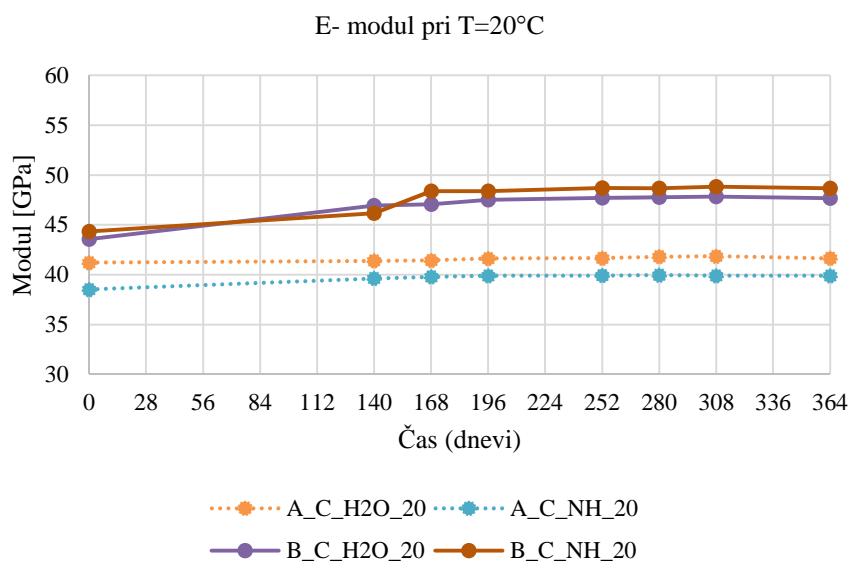
V obdobju enega leta smo na maltnih prizmicah spremljali tudi dinamični modul elastičnosti. Za izvedbo meritev smo uporabili napravo GrindoSonic MK 5 J. W. Lemmens. S pomočjo vzbujanja valovanja v vzorcu z impulzom ter detekcijo mehanskega nihaja v vzorcu s pomočjo piezo-električnega detektorja, nam metoda omogoča določanje dinamičnega modula elastičnosti. Ker je metoda neporušna, vzorec ostane po preiskavi nepoškodovan, zato lahko spremembo dinamičnega modula elastičnosti na istem vzorcu spremljamo skozi daljše časovno obdobje. S spremljanjem dinamičnega modula elastičnosti s časom izpostavljenosti prizmic različnim raztopinam, smo želeli preveriti tudi predpostavko o vplivu povečane poroznosti agregata zaradi ACR na modul elastičnosti malt. Ker metoda temelji na vzbujanju valovanja z impulzom ter detekcijo mehanskega nihaja v vzorcu s pomočjo piezo-električnega detektorja, je bila osnovna ideja poleg spremljanja dinamičnega modula elastičnosti tudi spremljanje napredovanja vpliva ACR na strukturo materiala.

Skozi obdobje enega leta smo na vzorcih, na katerih so potekale meritve spremembe mase in dolžine maltnih prizmic, določili tudi dinamični modul elastičnosti. V nadaljevanju so prikazani rezultati preiskav, kot povprečne vrednosti dinamičnega modula elastičnosti, za posamezno mešanico in pogoje okolja.

3.5.4.1 Cementno vezivo

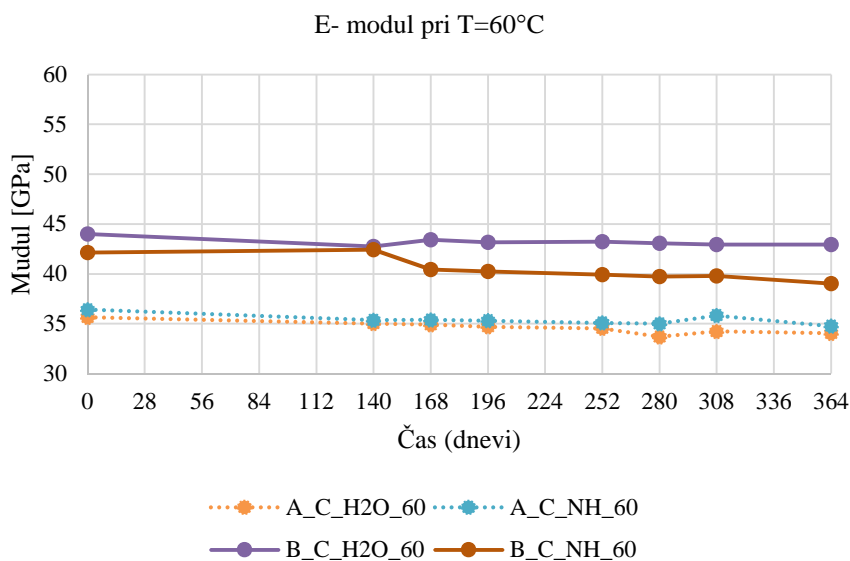
Na Sliki 38 so predstavljeni rezultati meritev za mešanici A_C in B_C, ki sta bili izpostavljeni raztopinama destilarne H₂O oz. 1M raztopini NaOH pri temperaturi 20 °C. Vsi preizkušani vzorci so bili v času izvajanja meritve v z vodo zasičenem površinsko suhem stanju. Dinamični modul elastičnosti za mešanico A_C v stanju 0 (pred izpostavitvijo okoljskim pogojem) znaša med 38 GPa in 41 GPa, medtem ko je dinamični modul elastičnosti v stanju 0 za mešanico B_C okoli 44 GPa. Iz Slike 38 je razvidno, da dinamični modul elastičnosti za vzorce A_C_H2O_20 in A_C_NH_20 ostaja približno enak v celotnem obdobju izpostavljenosti raztopini. Pri vzorcih B_C_H2O_20 ugotovimo, da dinamični modul elastičnosti počasi narašča do 7. meseca in se ustali pri 47 GPa. Pri vzorcih B_C_NH_20 pa modul elastičnosti raste prvih 6 mesecev in se ustali 48 GPa (Slika 38).

Pri temperaturi 60 °C se dinamični modul elastičnosti pri mešanici A_C (vzorci A_C_H2O_60 in A_C_NH_60) ohrani skozi celo leto in znaša približno 35 GPa (Slika 39). Prav tako ostaja dinamični modul konstanten pri vzorcih B_C_H2O_60 in znaša okoli 41 GPa (Slika 39). Pri vzorcih B_C_NH_60 pa ima dinamični modul elastičnosti konstantno vrednost do petih mesecev, in sicer dosega vrednost okoli 42 GPa. Kot je razvidno s Slike 39, v drugi polovici leta dinamični modul postopoma pada in znaša po obdobju enega leta 39 GPa, torej v obdobju enega leta pade za 3GPa.



Slika 38: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 20 °C

Figure 38: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 20 °C



Slika 39: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev s cementnim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 60 °C

Figure 39: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with cement binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 60 °C

3.5.4.2 Apneno vezivo

Skozi obdobje enega leta smo spremljali spremembe v dinamičnem modulu elastičnosti za mešanici A_A in B_A. Pri obdelavi podatkov meritev smo opazili, da prihaja do večjega raztrosa med podatki.

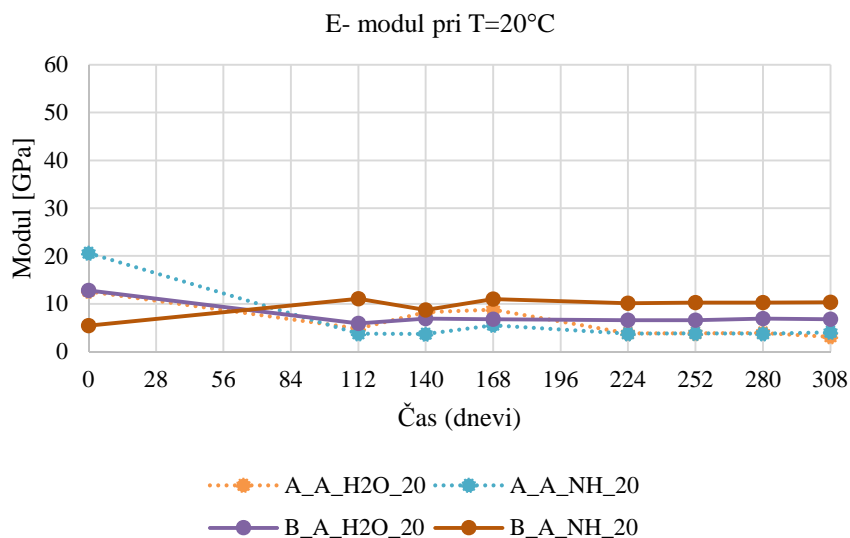
Vzorci so bili v stanju 0 (pred izpostavitvijo različnim okoljskim pogojem) v suhem stanju, nadaljnje meritve so potekale na z vodo zasičenem površinsko suhem stanju. Na Sliki 40 so predstavljeni rezultati dinamičnega modula elastičnosti za vzorce iz mešanic A_A in B_A, ki so bili izpostavljeni raztopini deionizirane H₂O ali 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Vrednosti meritve v stanju 0 med seboj zelo odstopajo. Razlog pripišemo temu, da so bili vzorci v suhem stanju. Za vzorce A_A_H2O_20 in A_A_NH_20 dinamični modul elastičnosti znaša okoli 4 GPa. Iz Slike 40 je razvidno, da vrednosti v prvih šestih mesecih nihajo. Za vzorce B_A_H2O_20 znaša dinamični modul elastičnosti 6,6 GPa, za vzorce B_A_NH_20 pa 10,3 GPa (Slika 40). Prav tako pri obeh vzorcih zasledimo nihanje vrednosti dinamičnega modula elastičnosti.

Na Sliki 41 so predstavljeni rezultati meritev dinamičnega modula elastičnosti za vzorce, ki so bili izpostavljeni temperaturi 60 °C. V stanju 0 so bili vzorci v suhem stanju, nadaljnje meritve smo opravili na z vodo zasičenih površinsko suhih vzorcih. Dinamični modul elastičnosti za vzorce A_A_H2O_60 in A_A_NH_60 znaša okoli 2 GPa (Slika 41), za vzorca B_A_H2O_60 in B_A_NH_60 pa okoli 8 GPa.

V obdobju izvajanja meritev smo imeli težave predvsem s krušenjem vzorcev in izgubo vzorcev, predvsem vzorcev iz mešanice A_A. Pri vseh vzorcih smo zaznali relativno velik raztros oz. odstopanja vrednosti posameznih meritev. Razlog za to pripišemo predvsem strukturi malt z apnenim vezivom. Mikroskopska analiza pokaže, da je struktura apnenih malt v splošnem preprejena s porami in razpokami, ki se pogosto združujejo v večje prazne prostore. Metoda meritve z napravo GridoSonic temelji na vzbujanju valovanja s pomočjo kladivca. Ker v praksi ni mogoče, da bi s kladivcem udaril vedno na isto mesto, obstaja verjetnost, da zadenemo taka mesta, pod katerimi so večji prazni prostori in tudi mesta, kjer so agregatna zrna.

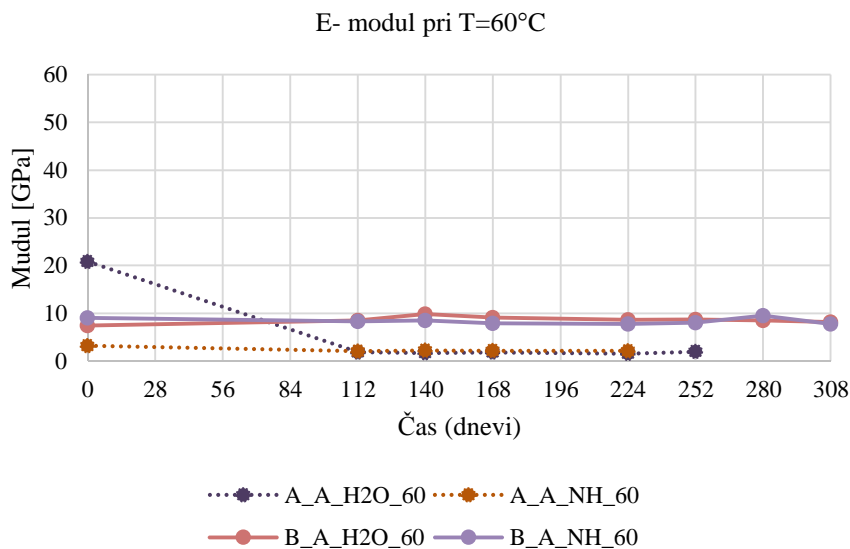
3.5.4.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Dinamični modul elastičnosti smo spremljali tudi na vzorcih iz mešanic A_AT in B_AT. Tako kot na vzorcih z vezivom iz apnenega testa, smo tudi na vzorcih, pri katerih je bilo uporabljeno apneno vezivo s tufom, zaznali raztros oz. odstopanja vrednosti posameznih meritev. Za vzorce A_AT_H2O_20 je bil raztros prevelik in dinamičnega modula elastičnosti nismo mogli določiti. Dinamični modul znaša za vzorce A_AT_NH_20 v povprečju 8 GPa, za vzorce B_AT_H2O_20 v povprečju 4 GPa, za vzorce B_AT_NH_20 v povprečju 8 GPa, za vzorce A_AT_H2O_60 v povprečju 7 GPa, za vzorce A_AT_NH_60 v povprečju 10 GPa, za vzorce B_AT_H2O_60 v povprečju 9 GPa, in za vzorce B_AT_NH_60 v povprečju 4 GPa.



Slika 40: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 20 °C

Figure 40: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 20 °C



Slika 41: Povprečni dinamični modul elastičnosti preizkušancev z apnenim vezivom skozi obdobje enega leta, izpostavljenih različnim raztopinam pri temperaturi T = 60 °C

Figure 41: Average dynamic modulus of elasticity of specimens with lime binder exposed up to one year to the solutions with temperature T = 60 °C

3.5.5 Diskusija

Skozi obdobje enega leta smo na vzorcih mešanic A_C, B_C, A_A, B_A, A_AT in B_AT, ki so bili izpostavljeni različnim okoljskim pogojem, določali dinamični modul elastičnosti s pomočjo naprave GrinoSonic. Namen preiskave je bil spremljanje spreminjanja dinamičnega modula elastičnosti v različnih pogojih okolja. Ker metoda temelji na vzbujujanju valovanja z impulzom ter detekcijo mehanskega nihaja v vzorcu s pomočjo piezo-električnega detektorja, smo sklepali, da bi lahko poleg spremljanja dinamičnega modula elastičnosti spremljali tudi napredovanja ACR. ACR ima vpliv na samo strukturo materiala, saj je posledica ACR tudi povečanje poroznosti dolomitnega agregata, kot posledica procesa dedolomitizacije. Rezultati meritev so pokazali, da je metoda v splošnem primerna za določanje dinamičnega modula elastičnosti za vzorce s cementnim vezivom. Prav tako smo skozi obdobje enega leta zaznali spremembe v sami strukturi malte B_C_NH_60, saj je dinamični modul malte sprva naraščal, potem pa je začel padati.

Predvidevamo, da začetek ACR vpliva na porast dinamičnega modula elastičnosti, ker pride do oblikovanje strukture podobne tlakovcem (poimenujemo jo »tlakovci struktura«), ki bo podrobneje predstavljena v poglavjih 3.6 in 3.7. Pri vzorcih B_C_NH_60 je prišlo do največje spremembe v sami strukturi materiala, kar so potrdile mikroskopske analize, predstavljene v poglavjih 3.6 in 3.7. Spremembe v mikrostrukturi materiala se kažejo kot padec dinamičnega modula elastičnosti skozi daljše obdobje in ocenjujemo, da bo do podobnega odziva prišlo pri vseh vzorcih iz mešanice B_C skozi njihovo življenjsko dobo. Dinamični modul elastičnosti je za vzorce iz mešanice A_C, v primerjavi z mešanico B_C, nižji v Stanju 0 (pred izpostavitvijo okoljskim pogojem) za približno 6 GPa. Ocenjujemo, da so meritve z napravo GridoSonic primerne za spremljanje spremembe strukture malte ali betona zaradi vpliva ACR na vzorcih s cementnim vezivom.

Pri vzorcih na osnovi apnenega testa in apnenega testa z dodatkom tufa smo tekom meritev zaznali večja odstopanja (raztros posamezne meritve na vzorcu) in ocenjujemo, da metoda z napravo GrindoSonicom ni primerna za spremljanje vpliva ACR na strukturo takih malt. Smo pa lahko v grobem ocenili približne vrednosti dinamičnega modula elastičnosti malt. Višje vrednosti dosegajo vzorci iz mešanice B_A, in sicer v povprečju okoli 8 GPa. Pri vzorcih iz apnenega testa z dodatkom tufa znaša vrednost dinamičnega modula elastičnosti od 4 GPa do 10 GPa.

3.6 Optična mikroskopija

Optično mikroskopijo smo izvedli s pomočjo polariziranega optičnega mikroskopa NIXON Eclipse E 200 za preiskave na zbruskih. Zbruski so bili pripravljene skladno z opisom priprave vzorca [48], v primeru barvanja so bili barvani z alizarin rdečim barvilom.

Optična mikroskopija je bila narejena po obdobju treh in šestih mesecev na izbranih vzorcih. Ključ za izbiro vzorcev so bile predhodno opravljene mehanske preiskave. Izbrani so bili predvsem vzorci, pripravljene iz dolomitnega agregata. Kot referenčni vzorec je bil izbran vzorec A_C_H2O_20, saj so predhodne preiskave pokazale, da apnenčev agregat ostaja stabilen in brez sprememb, kar se tiče mikrostrukture [57,58]. Proces dedolomitizacije je pod optičnim mikroskopom viden kot sprememba barve in strukture dolomitnih sparitnih kristalov.

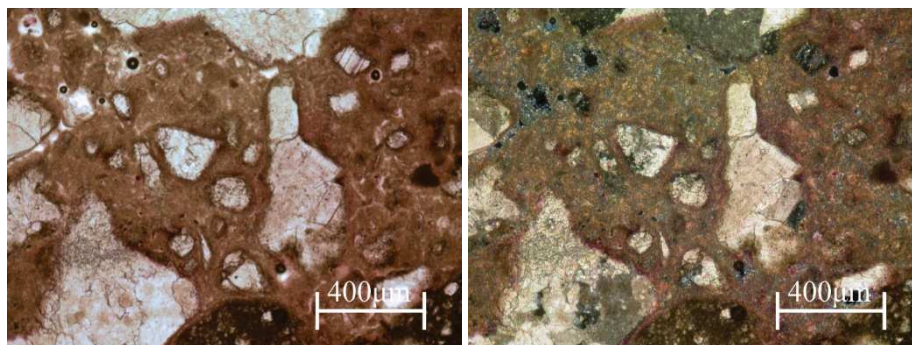
3.6.1 Optična mikroskopija po treh mesecih

Optična mikroskopija po treh mesecih izpostavljenosti različnim okoljskim pogojem je bila narejena na vzorcih B_A_H2O_60, B_A_NH_60 in B_A_NH_20.

Vzorca B_A_H2O_60 in B_A_NH_60 sta homogena. Razmerje med agregatom, vezivom in porami je ocenjeno po Terryju in Chilingarju [41] ter znaša 40:35:15 ($Ag:V:P = 40:35:15$). Zrna agregata so oglata in velikosti od nekaj mikrometrov (μm) do nekaj centimetrov (cm). Po mineraloški sestavi v agregatnih zrnih prevladuje mineral dolomit. Vezivo je na osnovi apna. Pore so različnih oblik in se pogosto povezujejo v razpoke (Sliki 42 in 44).

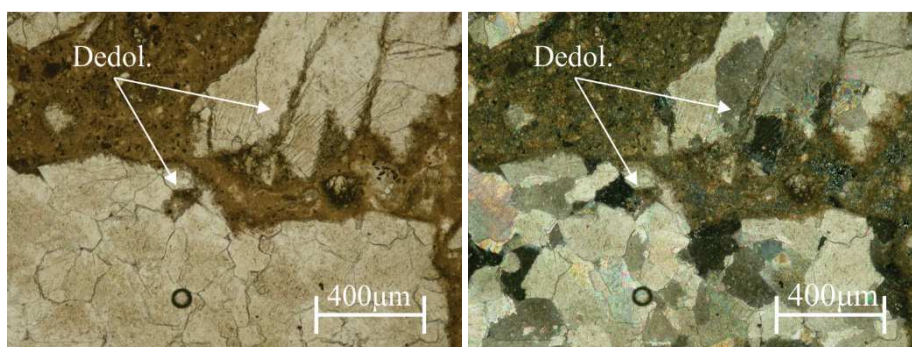
Na vzorcu B_A_H2O_60 večjih sprememb še ni opaziti. Opazimo lahko le spremembe na manjših agregatnih zrnih in ob robu agregatnih zrn na stiku med agregatnim zrnom in vezivom, kar je nazorno vidno na Sliki 42. Spremembe na meji med agregatom in vezivom se opazijo kot zgostitve veziva (Slika 42).

Slika 43 prikazuje rob agregatnih zrn, kjer je proces dedolomitizacije že izražen. Reakcijski obroč je v začetni fazi razvoja, na Sliki 43 lahko vidimo tudi napredovanje reakcije po tektonskih razpokah.



Slika 42: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 42: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after three month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)

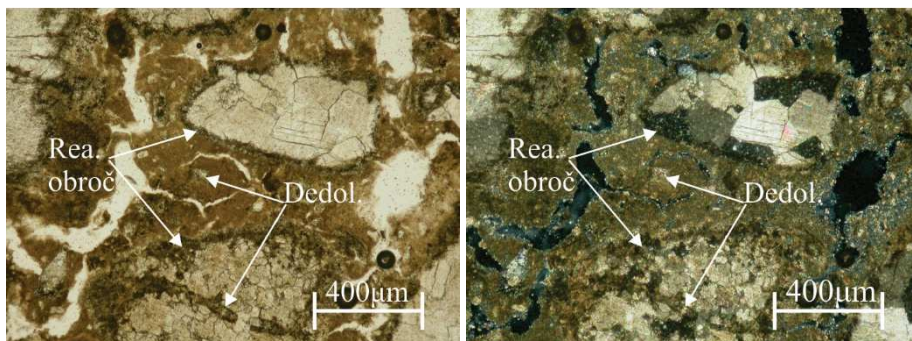


Slika 43: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. Rob agregatnega zrna, 5x povečava, PPT (levo). Rob agregatnega zrna, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 43: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after three month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. Edge of aggregate grain, 5x magnification, PPT (left). Edge of aggregate grain, 5x magnification, XPT (right)

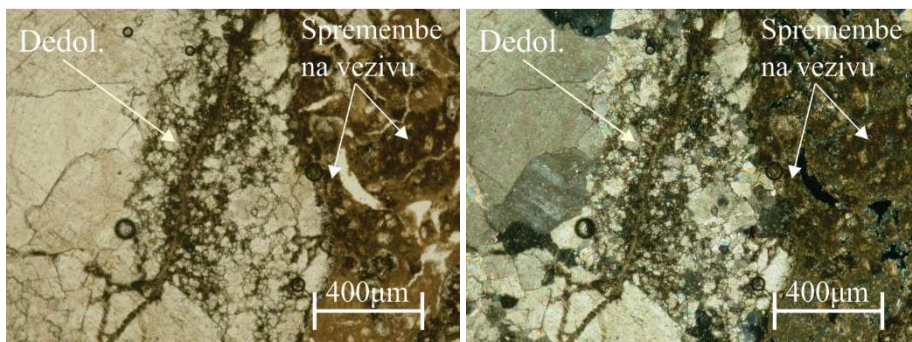
Večje spremembe lahko zasledimo na vzorcu B_A_NH_60 po treh mesecih v raztopini 1M NaOH in pri temperaturi 60 °C. Manjša zrna so prizadeta skoraj v celoti. Pri večjih zrnih pa zasledimo proces dedolomitizacije ob robu agregatnih zrn. Ta proces je jasno izražen v obliki reakcijskih obročev, dedolomitizacije po tektonskih razpokah ter selektivne dedolomitizacije (Slika 44).

Na Sliki 45 je prikazano agregatno zrno, kjer je selektivna dedolomitizacija jasno izražena. Ta je najverjetneje napredovala po tektonski razpoki ter kasneje med sparitnimi kristali. Prav tako lahko opazimo spremembe v mikrostrukturi veziva ob robu agregatnega zrna. Spremembe na vezivu so vidne kot temno rjava območja (Slika 45), ki kažejo na možno zgostitev samega veziva.



Slika 44: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 44: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)



Slika 45: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po treh mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Selektivna dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). Selektivna dedolomitizacija, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 45: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Selective dedolomitization, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)

Vzorec B_A_NH_20 je bil tri mesece izpostavljen 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Razmerje med agregatom, vezivom in porami znaša 40:30:20 ($Ag:V:P = 40:30:20$) in je določeno po Terryju in Chilingarju [41]. Zrna agregata so oglata in velikosti od nekaj mikrometrov (μm) do nekaj centimetrov (cm). Po mineraloški sestavi v agregatnih zrnih prevladuje mineral dolomit. Vezivo je na osnovi apna. Pore so različnih oblik in se pogosto povezujejo v razpoke. Večjih sprememb na samem vzorcu še nismo opazili. V nekaterih primerih je bilo moč opaziti manjše spremembe na manjših agregatnih zrnih. Na vezivu ni bilo opaziti sprememb.

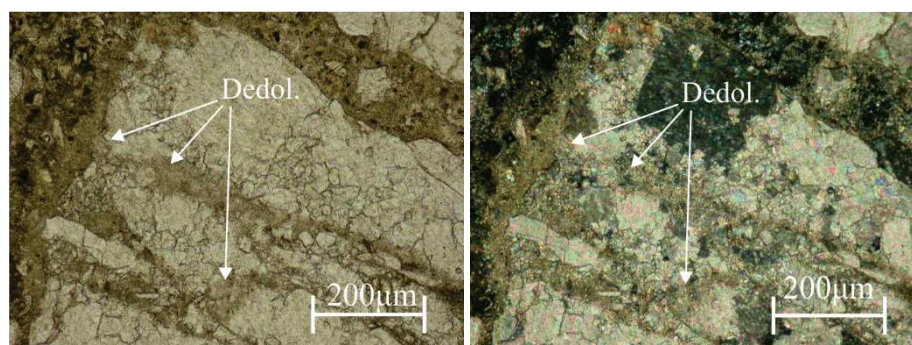
3.6.2 Optična mikroskopija po šestih mesecih

Optično mikroskopijo smo izvedli po šestih mesecih tako na mešanica z dolomitnim agregatom na osnovi cementnega veziva (mešanica B_C) kot tudi na vzorcih, pripravljenih z dolomitnim agregatom in apnenim testom (B_A), ter vzorcih z dolomitnim agregatom in apnenim testom z dodatkom tufa (B_AT), in sicer z namenom spremljanja alkalno dolomitne reakcije v maltah z različnimi vezivi.

3.6.2.1 Cementno vezivo

Vzorci iz mešanice B_C so homogeni, razmerje med agregatom, vezivom in porami je ocenjeno na 61:38:3 ($A_g:V:P = 61:38:3$) po [41]. Zrna agregata so oglata in velikosti od nekaj mikrometrov (μm) do nekaj centimetrov (cm). Po mineraloški sestavi v agregatnih zrnih prevladuje mineral dolomit. Vezivo je na osnovi cementa in v vzorcu ni opaziti ne zreagiranih zrn cementnega klinkerja. Pore so različnih dimenzij in praviloma okrogle oblike.

Vzorec B_C_H2O_60 je bil šest mesecev izpostavljen raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. Na agregatnih zrnih so opazne spremembe v obliki reakcijskih obročev, dedolomitizacije po tektonskih razpokah ter med sparitnimi kristali (Slika 46). Proces dedolomitizacije je opazen predvsem na manjših zrnih, ki so zelo spremenjena. Na večjih zrnih opazimo reakcijo v spremembah po tektonskih razpokah ter na robovih agregatnih zrn (Slika 46). Na vezivu je moč opaziti manjše spremembe, ki do izraza pridejo predvsem v vzorcu B_C_NH_60.

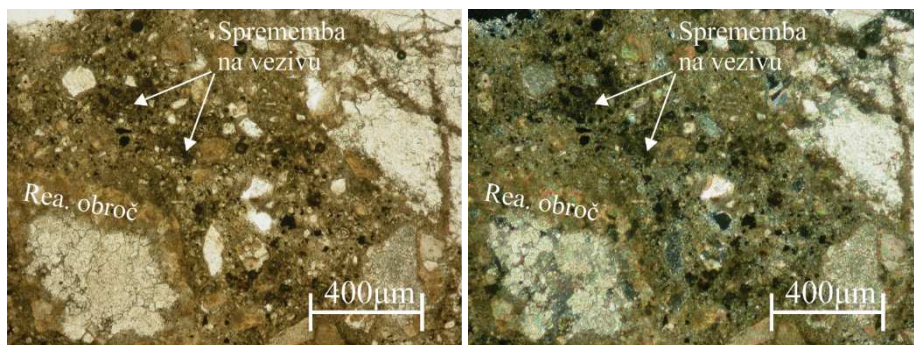


Slika 46: Mikroskopska slika vzorca B_C_H2O_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane vode in temperaturi 60 °C. Dedolomitizacija, 10x povečava, PPT (levo).

Dedolomitizacija, 10x povečava, XPT (desno)

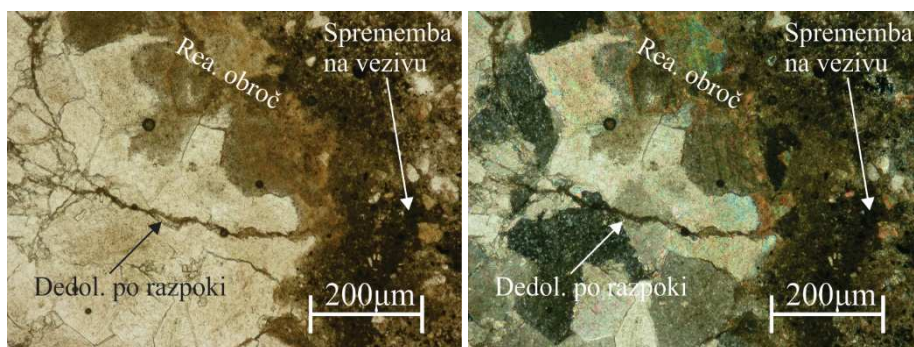
Figure 46: Microscopic image of sample B_C_H2O_60 after six month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. Dedolomitization, 10x magnification, PPT (left). Dedolomitization, 10x magnification, XPT (right)

Vzorec B_C_NH_60 je bil šest mesecev izpostavljen 1M raztopini NaOH in temperaturi 60 °C. Na Sliki 47 lahko opazimo, da reakcija prizadene vsa zrna agregata. Manjša zrna so spremenjena v celoti, medtem ko na večjih lahko opazimo proces dedolomitizacije predvsem v jasno izraženih reakcijskih obročih (Sliki 47 in 48). Jasno so izražene tudi spremembe na vezivu, ki jih opazimo kot tako imenovana »rjava gnezda« v vezivu. Pojavljajo se predvsem ob spremenjenih agregatnih zrnih. Ta so vidna kot sprememba barve iz svetlo rjave v temno rjavo (Sliki 47 in 48). Na Sliki 48 je lepo vidno tudi napredovanje reakcije med sparitnimi kristali ter po tektonski razpoki.



Slika 47: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 47: Microscopic image of sample B_C_NH_60 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)

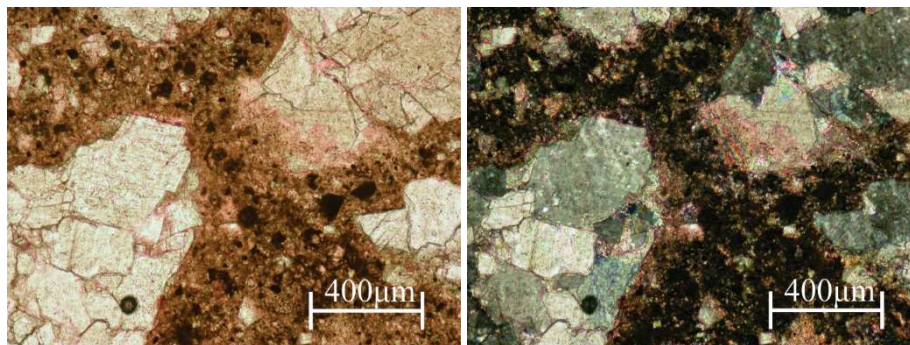


Slika 48: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Reakcijski obroč in sprememba na vezivu, 10x povečava, PPT (levo). Reakcijski obroč in sprememba na vezivu, 10x povečava, XPT (desno)

Figure 48: Microscopic image of sample B_C_NH_60 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Reaction ring and change on cement binder, 10x magnification, PPT (left). Reaction ring and change on cement binder, 10x magnification, XPT (right)

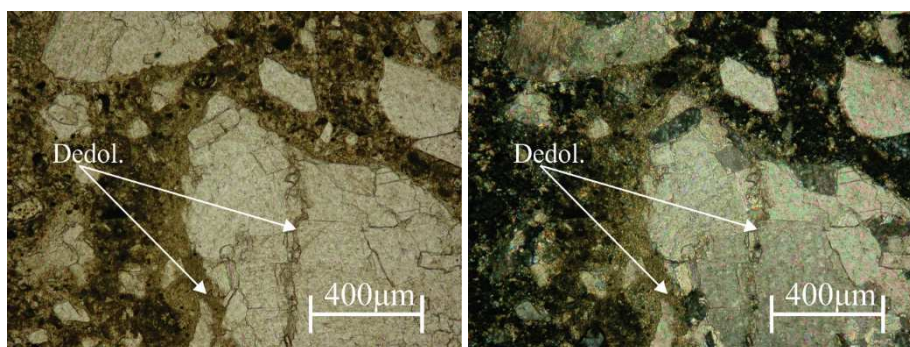
Vzorec B_C_H2O je bil šest mesecev izpostavljen raztopini deionizirane vode ter temperaturi 20 °C. Večjih sprememb na agregatnih zrnih v grobem ni opaziti. Na posameznih mestih se jasno nakazuje proces dedolomitizacije med sparitnimi kristali in po tektonskih razpokah. Na Sliki 49 je razvidno, da se prve spremembe pojavijo tudi na vezivu, in sicer se ta na delu vzorca ob agregatnih zrnih opazno bolj obarva. Sklepamo lahko, da se na teh mestih poveča koncentracija CaCO_3 (Slika 49). Hkrati lahko opazimo tudi spremenjeno strukturo veziva ob dolomitnem agregatu, kar je razvidno s Slike 49 (desno), ki prikazuje vzorec pod presežno svetlobo z navzkrižnimi nikoli.

Podoben efekt lahko opazimo na vzorcu B_C_NH. Spremembe v vezivu so vidne na meji med agregatom in vezivom (Slika 50). Proces dedolomitizacije je že jasno izražen po tektonskih razpokah in med sparitnimi kristali, prav tako lahko opazimo spremembe ob robu agregatnih zrn (reakcijski obroč). S Slike 50 je razvidno, da meja med agregatnim zrnom in vezivom ni jasno izražena, kar lahko nakazuje začetek »tlakovci strukture«.



Slika 49: Mikroskopska slika vzorca B_C_H2O_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 20 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 49: Microscopic image of sample B_C_H2O_20 after three month exposure to solution H₂O and temperature 20 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)



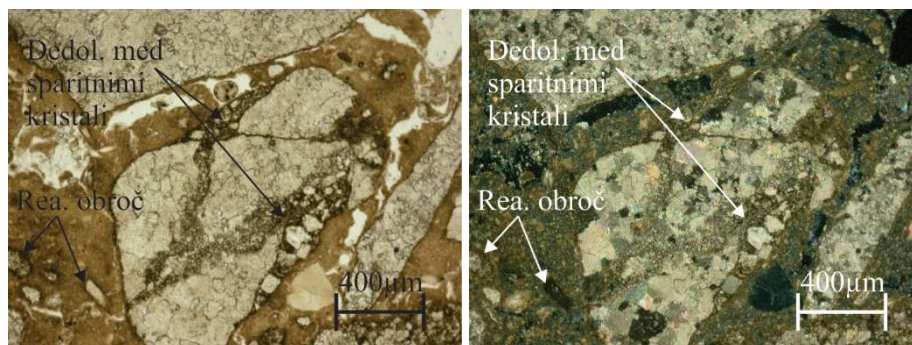
Slika 50: Mikroskopska slika vzorca B_C_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 50: Microscopic image of sample B_C_NH_20 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)

3.6.2.2 Apneno vezivo

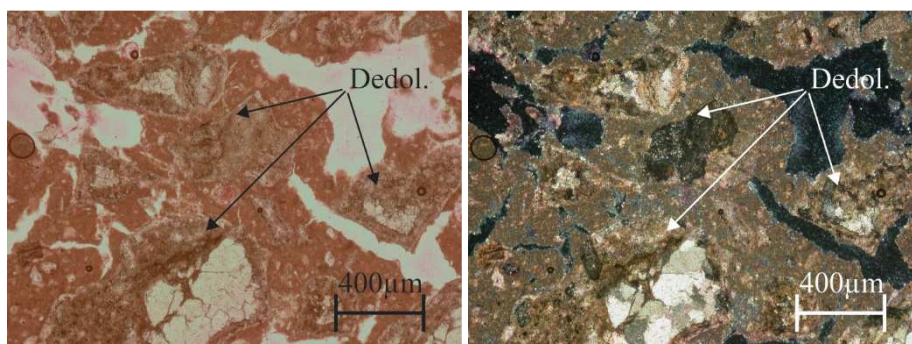
Opisi vzorcev B_A_H2O_60, B_A_NH_60 in B_A_NH_20 ustrezajo opisom, predstavljenim v poglavju 3.6.1 (Optična mikroskopija po treh mesecih). Vsi omenjeni vzorci so bili šest mesecev izpostavljeni različnim okoljskim pogojem.

Vzorec B_A_H2O_60 je bil šest mesecev izpostavljen raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. Proces dedolomitizacije v obliki reakcijskih obročev je možno opaziti predvsem na manjših zrnih. Nekatera manjša zrna so spremenjena že v celoti. Na večjih zrnih pa se pojavi tanek temnejši rob (Slika 51), ki nakazuje nastanek reakcijskega obroča in s tem napredovanje procesa dedolomitizacije. Na posameznih zrnih smo opazili napredovanje dedolomitizacije med sparitnimi kristali, ki smo jo poimenovali »tlakovci struktura«. Ta je nazorno vidna na Sliki 51. Proces dedolomitizacije posameznih sparitnih kristalov poteka selektivno. Večjih sprememb na vezivu ni opaziti.



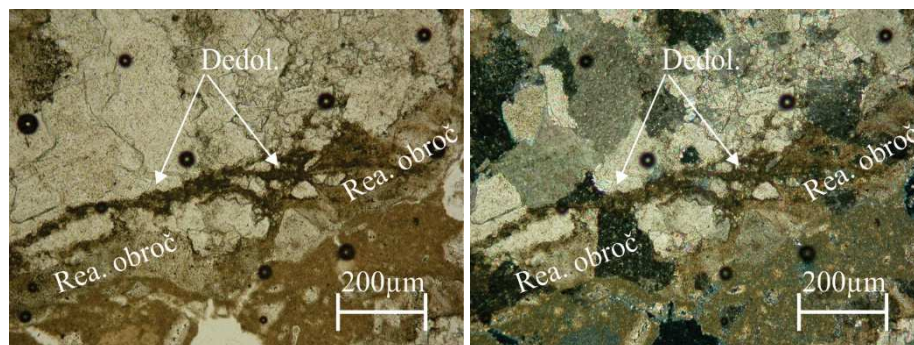
Slika 51: Mikroskopska slika vzorca B_A_H2O_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini deionizirane H₂O in temperaturi 60 °C. »Tlakovci struktura« in dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). »Tlakovci struktura« in dedolomitizacija, 5x povečava, XPT (desno)
Figure 51: Microscopic image of sample B_A_H2O_60 after six month exposure to solution H₂O and temperature 60 °C. »Paving structure« and dedolomitization, 5x magnification, PPT (left). »Paving structure« and dedolomitization, 5x magnification, XPT (right)

Vzorec B_A_NH_60 je bil šest mesecev izpostavljen 1M raztopini NaOH in temperaturi 60 °C. Proces dedolomitizacije je prizadel vsa zrna agregata. Nekatera so spremenjena v celoti (Slika 52), medtem ko je na preostalih jasno izražena dedolomitizacija v obliki reakcijskih obročev med sparitnimi kristali in po tektonskih razpokah (Slika 52). Meja med agregatnimi zrn in vezivom ni jasno izražena. Vezivo in agregat postajata »nov« homogen material. Na Sliki 53 je prikazan rob agregatnega zrna, kjer je nazorno viden reakcijski rob in dedolomitizacija po tektonski razpoki. Iz slike je razvidno, da je reakcijski rob svetlejše barve v primerjavi z delom vzorca, kjer je dedolomitizacija potekla po razpoki, ki je na Sliki 53 temno rjave barve. Iz videnega sklepamo, da se razvijeta dve različni fazi dedolomitizacije.



Slika 52: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Splošna slika, 5x povečava, PPT (levo). Splošna slika, 5x povečava, XPT (desno)

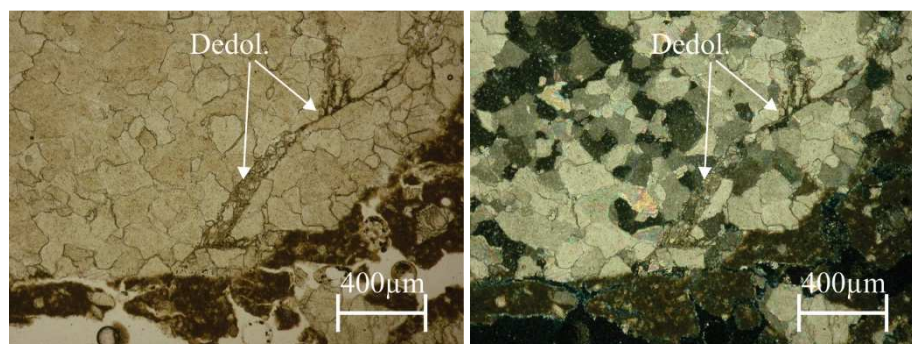
Figure 52: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Image of sample, 5x magnification, PPT (left). Image of sample, 5x magnification, XPT (right)



Slika 53: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_60 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 60 °C. Rob agregata, 10x povečava, PPT (levo). Rob agregata, 10x povečava, XPT (desno)

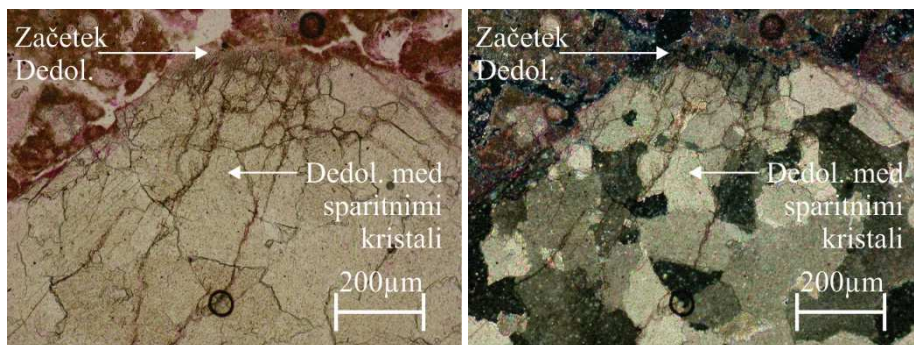
Figure 53: Microscopic image of sample B_A_NH_60 after three month exposure to solution 1M NaOH and temperature 60 °C. Aggregate edge, 10x magnification, PPT (left). Aggregate edge, 10x magnification, XPT (right)

Vzorec B_A_NH_20 je bil skozi obdobje šestih mesecev izpostavljen 1M raztopini NaOH in temperaturi 20 °C. Večjih sprememb na agregatnih zrnih v groben ni možno opaziti. Na posameznih mestih se jasno nakazuje proces dedolomitizacije med sparitnimi kristali in po tektonskih razpokah (Slika 54). Prav tako smo na več mestih opazili, da se pojavi »tlakovci struktura« (Slika 54). Na Slikah 55 in 56 je prikazan rob agregatnega zrna, kje je viden morebiten začetek procesa dedolomitizacije in sprememba na stiku med agregatom in vezivom. Pod 20x povečavo (Slika 56) je jasno videti razpad minerala dolomita v nove faze. S Slike 56 (levo) je razvidno, da del agregata »dobesedno izgine«, hkrati pa na mestu nastane faza, ki je bogata s kalcijem.



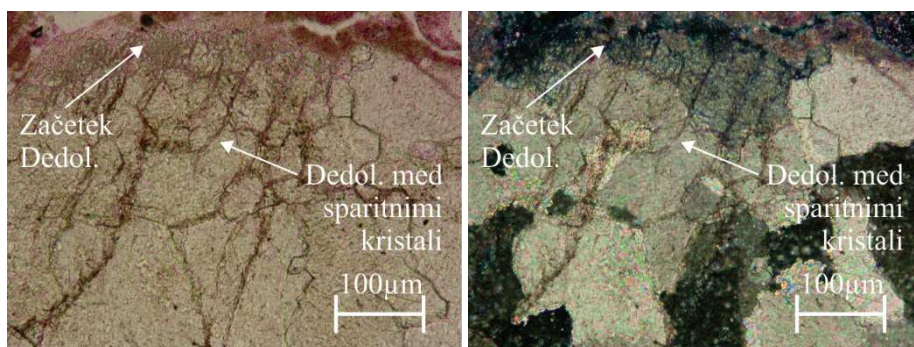
Slika 54: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Dedolomitizacija po razpoki in nastanek »tlakovci strukture« ter dedolomitizacija, 5x povečava, PPT (levo). Dedolomitizacija po razpoki in nastanek »tlakovci strukture«, 5x povečava, XPT (desno)

Figure 54: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Dedolomitization along tectonic crack and »Paving structure«, 5x magnification, PPT (left). Dedolomitization along tectonic crack and »Paving structure«, 5x magnification, XPT (right)



Slika 55: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Začetek dedolomitizacije, 10x povečava, PPT (levo). Začetek dedolomitizacije, 10x povečava, XPT (desno)

Figure 55: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Beginning of dedolomitization, 10x magnification, PPT (left). Beginning of dedolomitization, 10x magnification, XPT (right)



Slika 56: Mikroskopska slika vzorca B_A_NH_20 po šestih mesecih izpostavljenosti raztopini 1M NaOH in temperaturi 20 °C. Začetek dedolomitizacije, 20x povečava, PPT (levo). Začetek dedolomitizacije, 20x povečava, XPT (desno)

Figure 56: Microscopic image of sample B_A_NH_20 after six month exposure to solution 1M NaOH and temperature 20 °C. Beginning of dedolomitization, 20x magnification, PPT (left). Beginning of dedolomitization, 20x magnification, XPT (right)

3.6.2.3 Apneno vezivo z dodatkom tufa

Vzorec B_AT_NH_20 je bil skozi obdobje šestih mesecev izpostavljen 1M raztopini NaOH in temperaturi 20 °C. Vzorec je homogen, razmerje Ag:V:P = 40:50:10 in je določeno po Terryju in Chilingarju [41]. Zrna agregata so oglata in velikosti od nekaj mikrometrov (μm) do nekaj centimetrov (cm). Po mineraloški sestavi v agregatnih zrnih prevladuje mineral dolomit. Vezivo je na osnovi apna z dodatkom tufa. V vzorcu je možno opaziti zrna tufa (kremena), ki niso zreagirala. Pore so različnih oblik in se pogosto povezujejo v razpoke. Proces dedolomitizacije je možno opaziti predvsem na manjših agregatnih zrnih, prav tako se pojavi selektivna dedolomitizacija, »tlakovci struktura«, in dedolomitizacija po tektonskih razpokah.

3.6.3 Diskusija

Optično mikroskopijo smo naredili na izbranih vzorcih z namenom spremljanja procesa dedolomitizacije skozi daljše časovno obdobje. Ključ za izbiro vzorcev za mikroskopsko analizo so bile predhodno opravljene meritve sprememb mase in dolžine maltnih prizem ter dinamičnega modula elastičnosti, pa tudi mehanske preiskave, ki so pokazale, da so tlačne trdnosti praviloma večje na vzorcih, ki smo jih pripravili iz mešanic z dolomitnim agregatom (B_C, B_A in B_AT).

Rezultati optične mikroskopije na izbranih vzorcih so pokazali, da se pojavi proces dedolomitizacije na vseh vzorcih iz mešanic B_C, B_A in B_AT, ne glede na okoljske pogoje, ki so jim bili izpostavljeni. Proces dedolomitizacije lahko nastopi v obliki reakcijskih obročev, selektivne dedolomitizacije in dedolomitizacije med sparitnimi kristali (Slike 44, 45 in 46). Spremembe na agregatnih zrnih se zgodijo neodvisno od uporabljenega veziva.

Napredovanje reakcije skozi čas je odvisno od pogojev, ki so jim bili vzorci izpostavljeni. Začetke reakcije lahko spremljamo na vzorcih B_A_NH_20 in B_C_NH_20, ki sta bila 1M raztopini NaOH izpostavljena šest mesecev. Prve spremembe so opazne v povečani obarvanosti vzorca na stiku med vezivom in agregatnim zrnem, ki je v fazi spreminjanja. Obarvanost kaže na povečano koncentracijo kalcijevega karbonata v okolici agregatnih zrn. Nadaljevanje reakcije sledi po vzoru dedolomitizacije med sparitnimi zrnji, ki vodi v »tlakovci strukturo«, ki smo jo opazili predvsem v vzorcih, ki so bili izpostavljeni raztopini deionizirane vode oz. nižji temperaturi (20 °C). Prav tako lahko v začetnih fazah reakcije spremljamo dedolomitizacijo po tektonskih razpokah. Reakcijski obroči so izrazito opazni predvsem na vzorcih B_A_NH_60 in B_C_NH_60, ki so bili izpostavljeni 1M NaOH in temperaturi 60 °C. S starostjo vzorca se povečujejo tudi reakcijski obroči. Proces dedolomitizacije napreduje do te mere, da v celoti spremeni agregatno zrno.

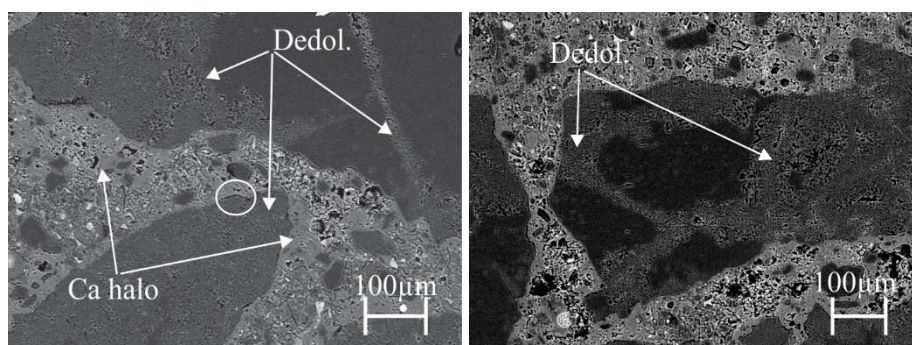
Prav tako ima proces dedolomitizacije vpliv na vezivo. Predvsem v cementnem vezivu smo s pomočjo optične mikroskopije detektirali spremembe, ki so opazne kot »temna gnezda« v vezivu (Sliki 47 in 48). Spremembe v vezivu se pojavijo tudi v vzorcih z apnenim testom.

3.7 Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija je bila opravljena na Fakulteti za Kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Uporabljen je bil elektronski mikroskop FE-SEM Zeiss Ultra Plus mikroskopska oprema z EDS (Oxford X-Max SDD 50 mm² 106 detektor in INCA 4.14 5 X-ray microanalysis software). Preiskave so potekale na vzorcih, ki so bili šest mesecev izpostavljeni različnim okoljskim pogojem. Vse vzorce na osnovi cementnega veziva smo pripravili tako, da smo polirane obruske naprašili z zlatom, medtem ko so bili vzorci na osnovi apna polirani z bruski in prav tako naprašeni z zlatom. Namen preiskav je bil natančno spremljanje vpliva ACR na materiale z mineralom vezivom.

3.7.1 Cementno vezivo

Na vseh preiskanih vzorcih zasledimo spremembe na agregatu. Na vzorcu B_C_H2O_60 je jasno izražen proces dedolomitizacije, kar je razvidno tudi s Slike 57 (levo). V najbolj prizadetih območjih, kjer je omenjeni proces najbolj izrazit, pride do nastanka por, kar ponovno potrди predhodno opravljene preiskave [58]. Na Sliki 57 (desno) je prikazan vzorec B_C_NH_60. Proces dedolomitizacije se pojavlja v večjem obsegu. Dedolomitizacija je opazna in izgleda kot karakteristična mirmekitska struktura (Slika 57) [53] (*Op. Struktura alkalnih glinencev, ki so preraščeni s kremenom v črvičasti obliki [76]*) ob robu spremenjenih agregatnih zrn.



Slika 57: SEM slika vzorca B_C_H2O_60 (levo) in B_C_NH_60 (desno)
Figure 57: SEM image of sample B_C_H2O_60 (left) and B_C_NH_60 (right)

Prav tako lahko zasledimo, da se dedolomitizacija pojavi v dveh oblikah. V obliki »debelozrnate« dedolomitizacije in »drobnozrnate« dedolomitizacije, ki se med seboj jasno ločita (Slika 57, desno). Sekundarni kalcit (»Ca halo«) [53] zasledimo tako v vzorcu B_C_H2O_60 kot tudi v vzorcu B_C_NH_60. »Ca halo« se tvori ob spremenjenih agregatnih zrnih, v večjem obsegu pa je viden v vzorcu B_C_NH_60 (Slika 57, desno).

Na Sliki 58 je predstavljena EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Razvidno je, da se v dedolomitiziranem delu agregatnega zrna iona Ca in Mg ločita v dve fazi, in sicer v fazo, bogato s Ca ioni, in fazo, bogato z Mg ioni. Količina Ca ionov se znatno poveča ob spremenjenih agregatnih zrnih, ko govorimo o efektu »Ca haloja«. V coni med »Ca halojem« in spremenjenim agregatnim zrnem lahko zasledimo, da se količina Si in Al ionov rahlo poveča (Slika 58).

Na Sliki 58 lahko opazimo efekt vdora Si ionov v cono med debelozrnato in drobnozrnato obliko.

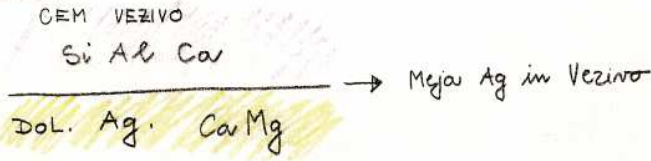
Na Sliki 59 je predstavljen vzorec B_C_NH_60, natančneje stik spremenjenega roba agregatnega zrna in »Ca haloja«. Na stiku je bila opravljena tudi EDS analiza, ki kaže na prisotnost Mg, Al in Si ionov (Slika 59). Detajlna analiza stika nam poda informacijo o fazi, ki smo jo poimenovali »nova faza« (Slika 60). Faza nastopi v slabo kristalni obliki, v obliki gela. V območju nove faze se poveča koncentracija Mg ionov, prav tako Al ionov in predvsem Si ionov (Slika 60). V razpokah, ki se pojavijo v »novi fazi«, lahko zasledimo Ca ione, kar nakazuje na difuzijo Ca ionov v vezivo (Slika 60).

Možen potek reakcije v cementnem vezivu je predstavljen v spodnji shemi (Shema 3) in je sledeč. V stanju 0 sta dolomitno agregatno zrno in cementno vezivo jasno ločena. Sledi začetek dedolomitizacije (stanje I), ki je vidna pod elektronskim mikroskopom kot mirmekitska struktura, v kateri sta jasno ločeni Ca in Mg faza. V naslednjem koraku (faza I. a) dedolomitizacija napreduje v notranjost agregatnega zrna. Ca potuje iz agregata v vezivo, del Ca ionov pa prihaja tudi iz veziva, posledica česar je »Ca halo«. Si in Al ioni se koncentrirajo na meji med agregatom in vezivom ter vdirajo v notranjost agregata vzdolž tektonskih razpok in različno orientiranih sparitnih kristalov. Mg ioni najverjetneje ostajajo na mestu. V zadnjem koraku (stanje II) nastane nova faza med dedolomitiziranim agregatnim zrnom in »Ca halojem«. Ob tem je treba poudariti, da je sam sistem zelo dinamičen.

Shema 3: Možen potek ACR reakcije
Scheme 3: Reaction ACR

MOŽNA ZGODBA

STANJE 0

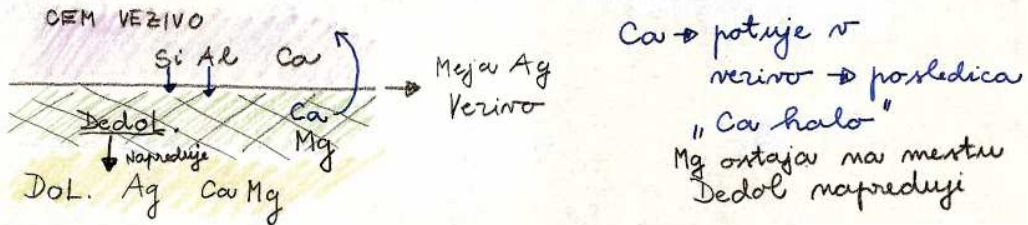


STANJE I.

Zacetek dedol.

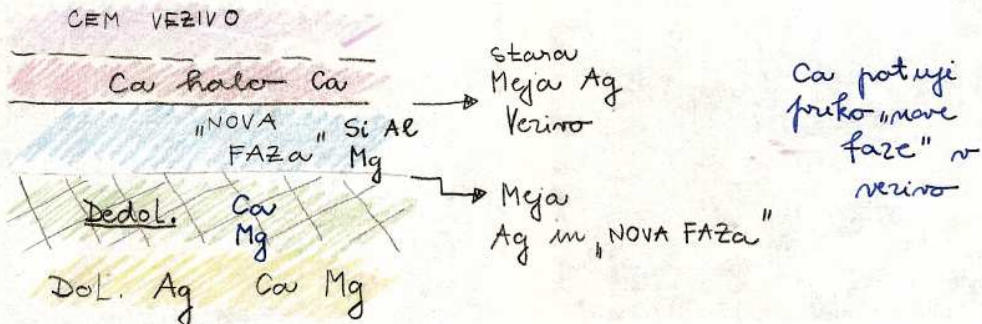


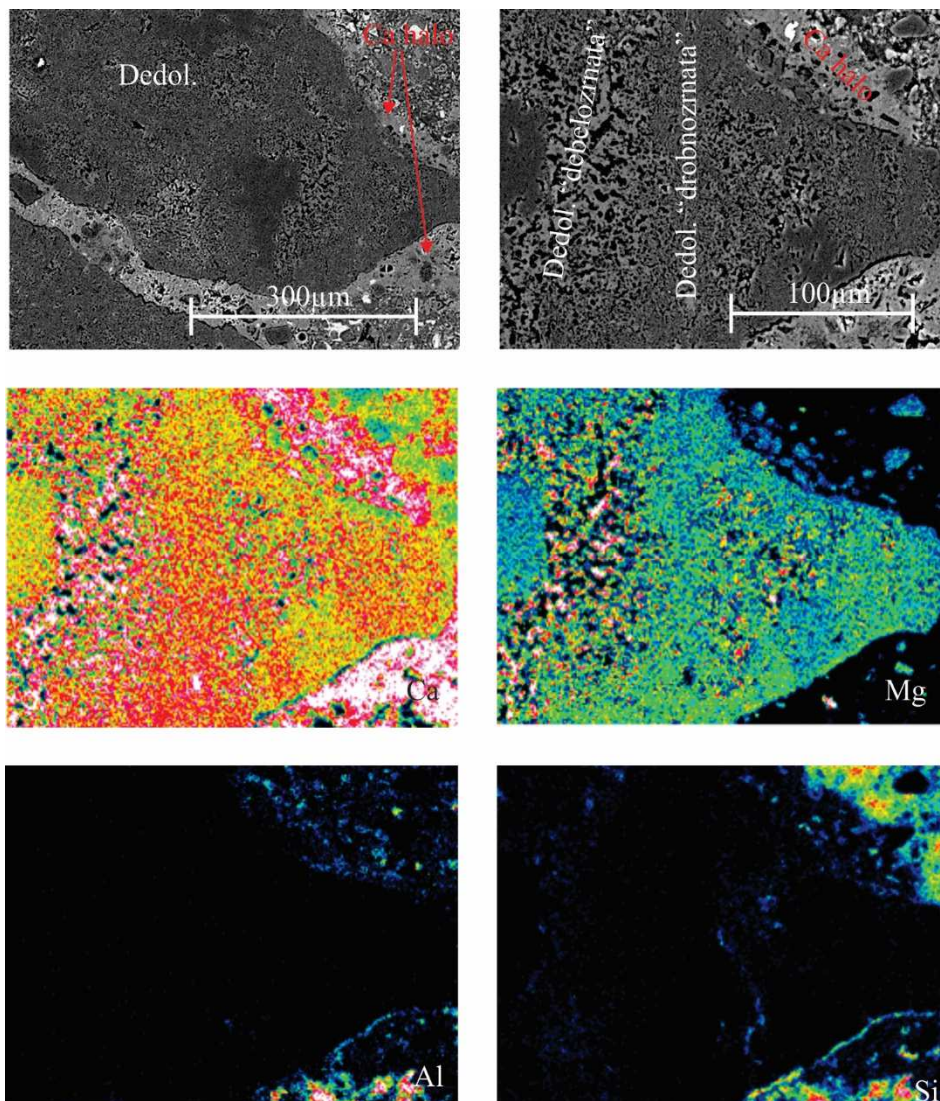
STANJE I.a



Si Al precipitirata k meji Ag Vezivo

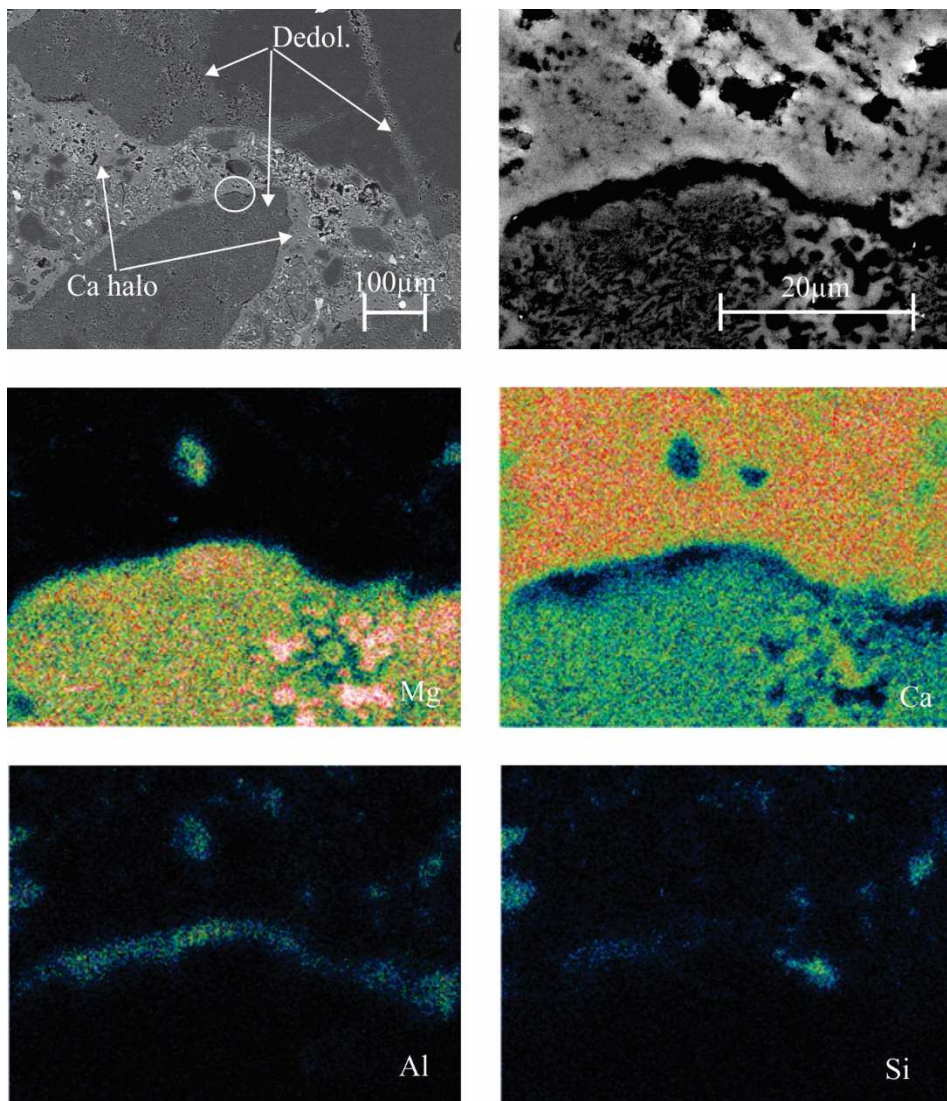
STANJE II



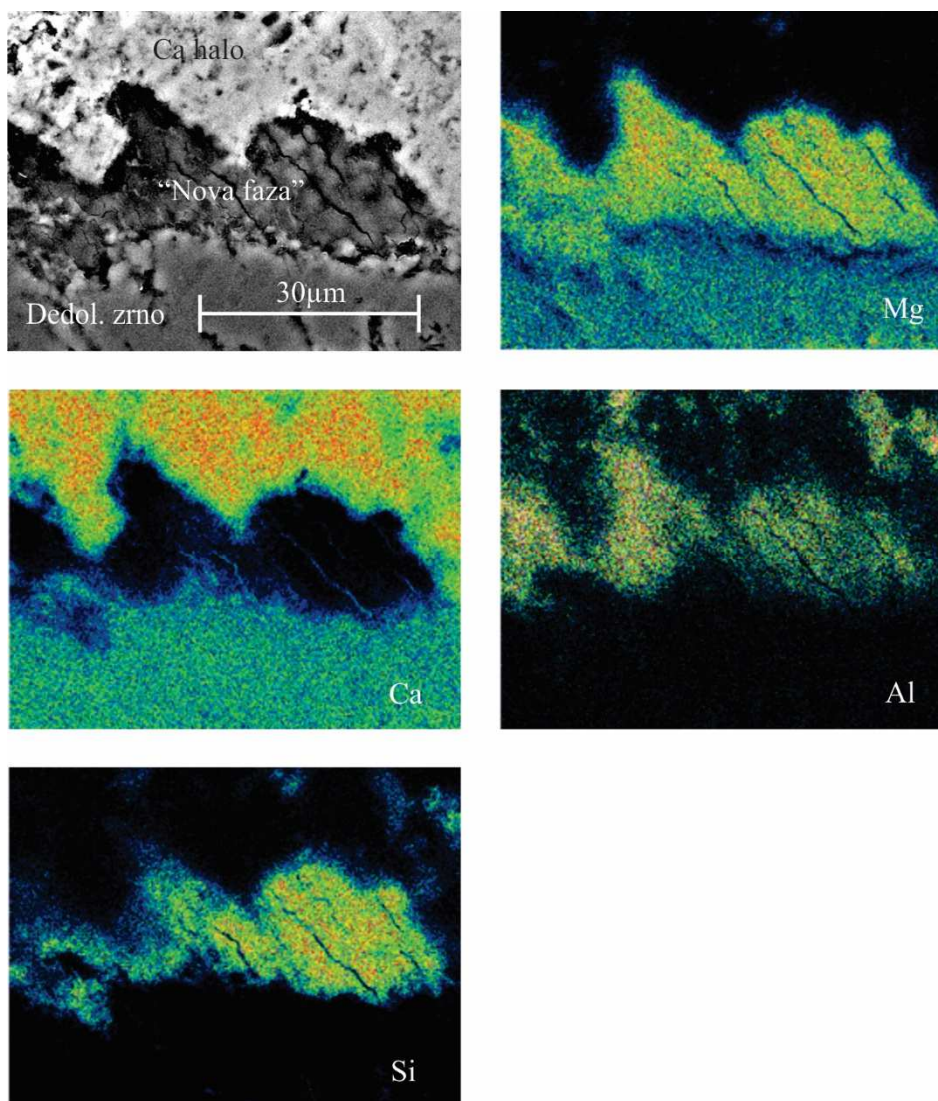


Slika 58: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Analiza agregatnega zrna. Agregatno zrno (levo zgoraj), agregatno zrno, detajl (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Mg (desno sredina), Al (levo spodaj) in Si (desno spodaj)

Figure 58: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. Analysis of aggregate grain. Aggregate grain (top left), aggregate grain, detail (top right), EDS Ca (middle left), EDS Mg (middle right), EDS Al (bottom left), EDS Si (down bottom)



Slika 59: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), stik (desno zgoraj), EDS Mg (levo sredina), EDS Ca (desno sredina), Al (levo spodaj) in Si (desno spodaj)
Figure 59: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. Image of sample (top left), Interface (top right), EDS Mg (middle left), EDS Ca (middle right), EDS Al (bottom left), EDS Si (bottom right)

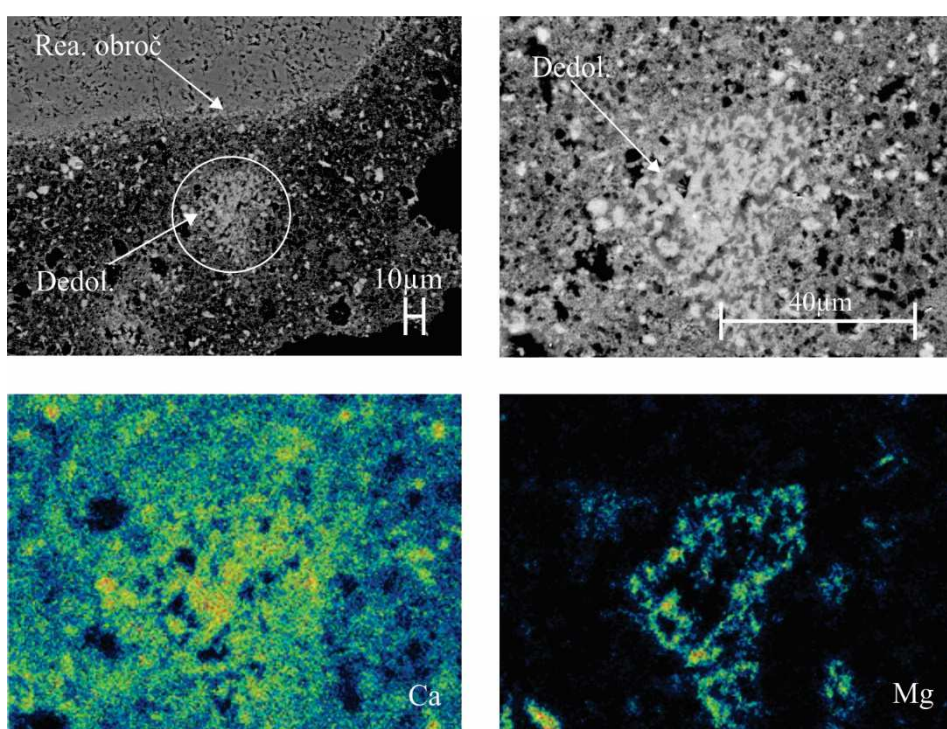


Slika 60: SEM slika in EDS analiza vzorca B_C_NH_60. Nova faza (levo zgoraj), EDS Mg (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Al (desno sredina), Si (levo spodaj)
Figure 60: SEM image and EDS analysis of sample B_C_NH_60. New phase (top left), EDS Mg (top right), EDS Ca (middle left), EDS Al (middle right), EDS Si (bottom left)

3.7.2 Apneno vezivo

Tako kot pri cementnem vezivu lahko pri vzorcih na osnovi apnenega veziva ugotovimo (B_A_H2O_60 in B_A_NH_60), da je proces dedolomitizacije veliko bolj izrazit pri vzorcu, izpostavljenem 1M raztopini NaOH. Prav tako je obravnavani sistem (dolomitni agregat in apneno vezivo) izredno čist, kar nam pomaga razumeti samo reakcijo.

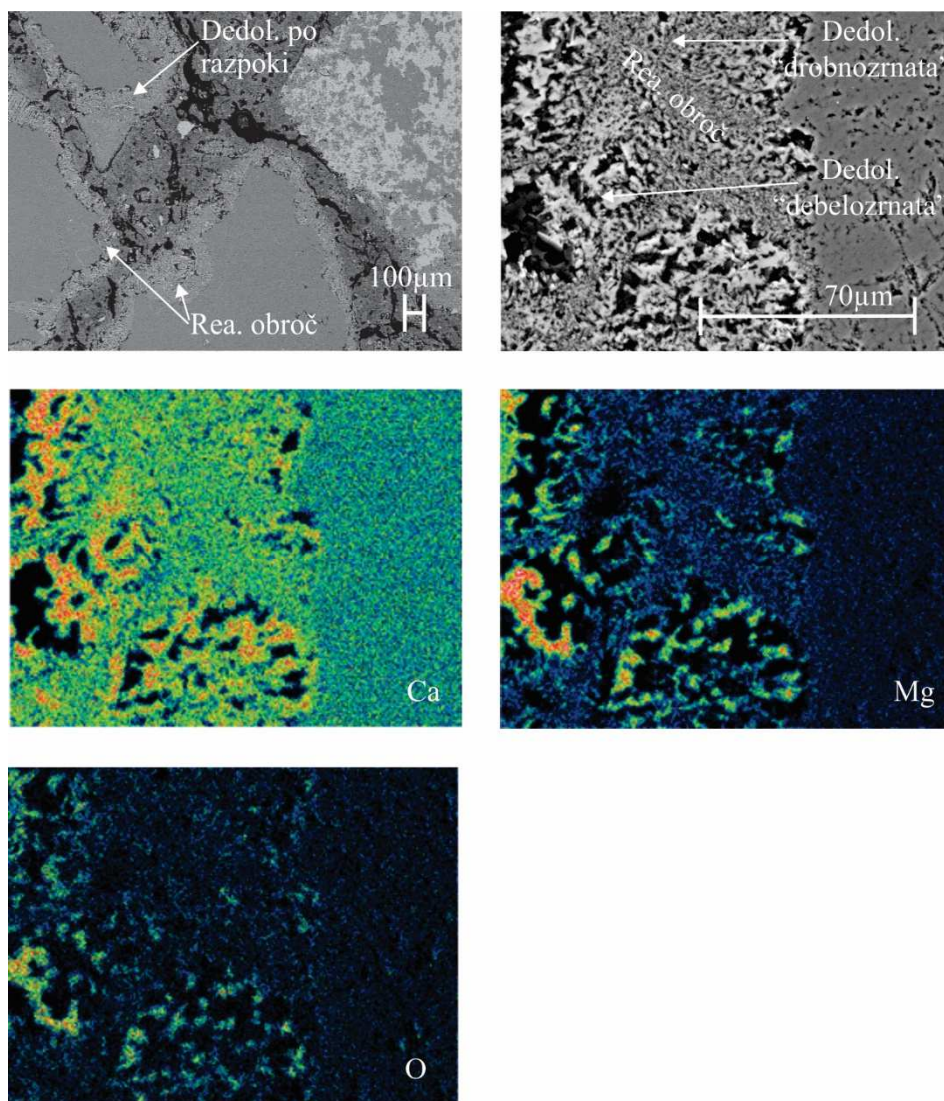
Na Sliki 61 je prikazana SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_H2O_60. EDS analiza je bila opravljena na manjšem agregatnem zrnju, ki je bilo popolnoma spremenjeno. Jasno sta izraženi obe fazi, in sicer faza, bogata s Ca ioni, ter faza, bogata z Mg ioni. Večjih sprememb na vezivu ni možno opaziti (Slika 61).



Slika 61: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_H2O_60. Nastanek reakcijskega obroča in popolnoma spremenjeno manjše zrno (levo zgoraj), popolnoma spremenjeno manjše zrno (desno zgoraj), EDS Ca (levo spodaj), EDS Mg (desno spodaj)

Figure 61: SEM image and EDS analysis of sample B_A_H2O_60. Reaction ring and small aggregate particle (top left), aggregate particle (top right), EDS Ca (bottom left), EDS Mg (bottom right)

Pri vzorcu B_A_NH_60 se reakcijski obroči pojavijo v večjem obsegu (Slika 62, levo zgoraj). Prav tako sta izraziti tako debelo- in drobnozrnata oblika dedolomitizacije (Slika 62, desno zgoraj). EDS analiza reakcijskega obroča jasno kaže dve fazi. Fazo, ki je bogata s Ca ioni, in fazo, bogato z Mg ioni. Hkrati lahko opazimo, da se koncentracija O ionov veča na mestih, kjer je izrazita faza, bogata z Mg (Slika 62).



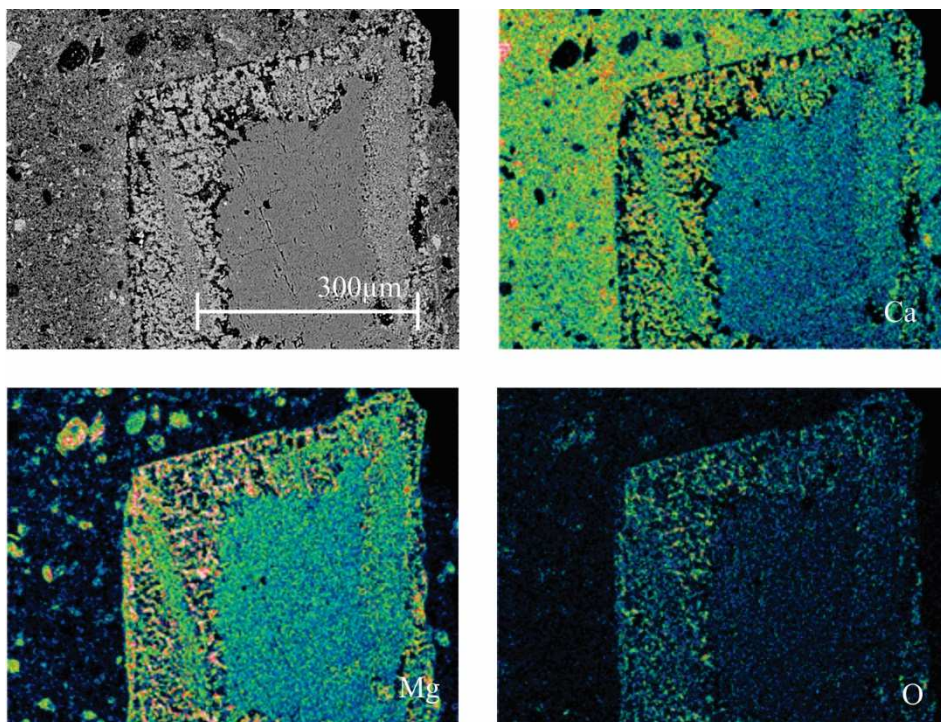
Slika 62: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), reakcijski obroč (desno zgoraj), EDS Ca (levo sredina), EDS Mg (desno sredina), O (levo spodaj)
Figure 62: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_60. Image of sample (top left), reaction rim (top right), EDS Ca (middle left), EDS Mg (middle right), EDS O (bottom left)

Ob spremenjenih agregatnih zrnih je možno opaziti tudi spremembo v strukturi veziva, kar je razvidno iz Slike 63 in 64. To spremembo povezujemo z učinkom »Ca haloja«. Rezultati EDS analize (Slika 63) so pokazali, da se višja koncentracija Ca ionov pojavi ob spremenjenem agregatnem zrnju. Ta koncentracija zaradi prisotnosti Ca ionov v apnenem vezivu ni tako izrazita kot pri cementnem vezivu. Na stiku agrarnega zrna s »Ca halojem« smo opravili tudi linijsko analizo (Slika 64). Rezultati linijske analize so potrdili, da koncentracija Ca ionov naraste v coni »Ca haloja« (Slika 64). S Slike 64 je razvidno, da se na stiku reakcijskega obroča in veziva koncentracija Mg ionov zniža. Večjo koncentracijo Mg ionov lahko zasledimo ob robu reakcijskega obroča, v primerjavi s Ca ioni (Sliki 63 in 64).

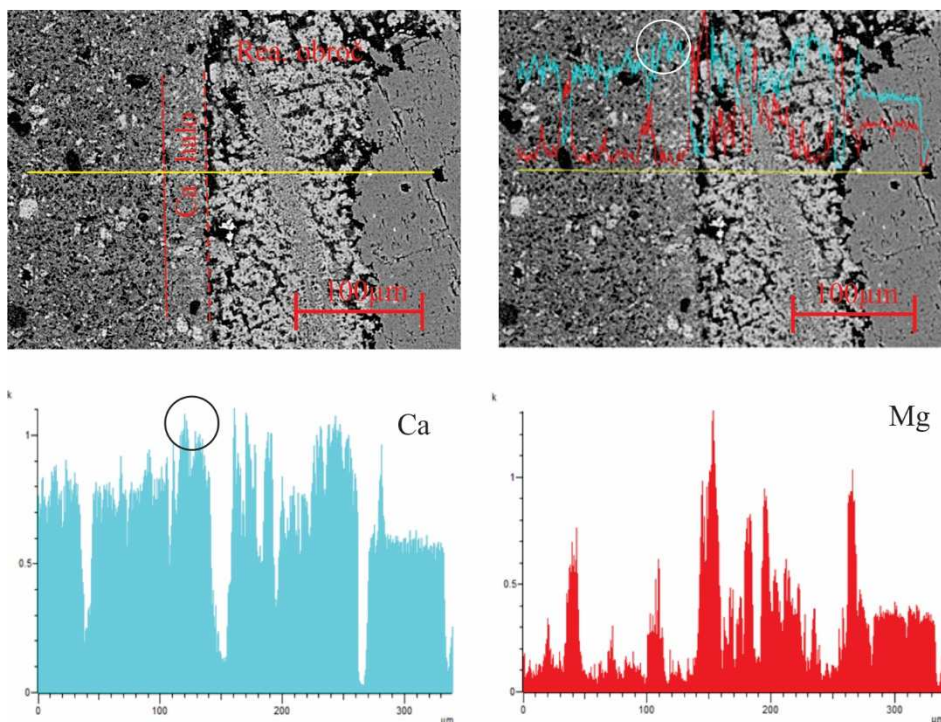
Rezultati, pridobljeni na vzorcih B_A_H2O_60 in B_A_NH_60, so pokazali, da reakcija poteče hitreje pri 60 °C v 1M raztopini NaOH.

Na Sliki 65 je predstavljen vzorec B_A_NH_20. Že pri opazovanju z optičnim mikroskopom smo opazili »tlakovci strukturo« (Sliki 55 in 56), ki jo na več mestih zasledimo tudi pri opazovanju z elektronskim mikroskopom in je pogosto vidna ob robovih agregatnih zrn (Slika 65, levo zgoraj). EDS analiza agregatnega zrna z izrazito »tlakovci strukturo« (Slika 65) pokaže višjo koncentracijo Mg ionov, kjer pa Ca ioni niso detektirani. Ca ione lahko zasledimo v vezivu in na mestih, kjer agregat še ni spremenjen (Slika 65). Linijska analiza je pokazala izrazito povečanje Mg ionov, popolni padec Ca ionov, prav tako pa so povečani O ioni. Torej je preiskovani del »tlakovci struktura« bogata z Mg in O ioni. Sklepamo, da je »tlakovci struktura« prvi korak procesa dedolomitizacije.

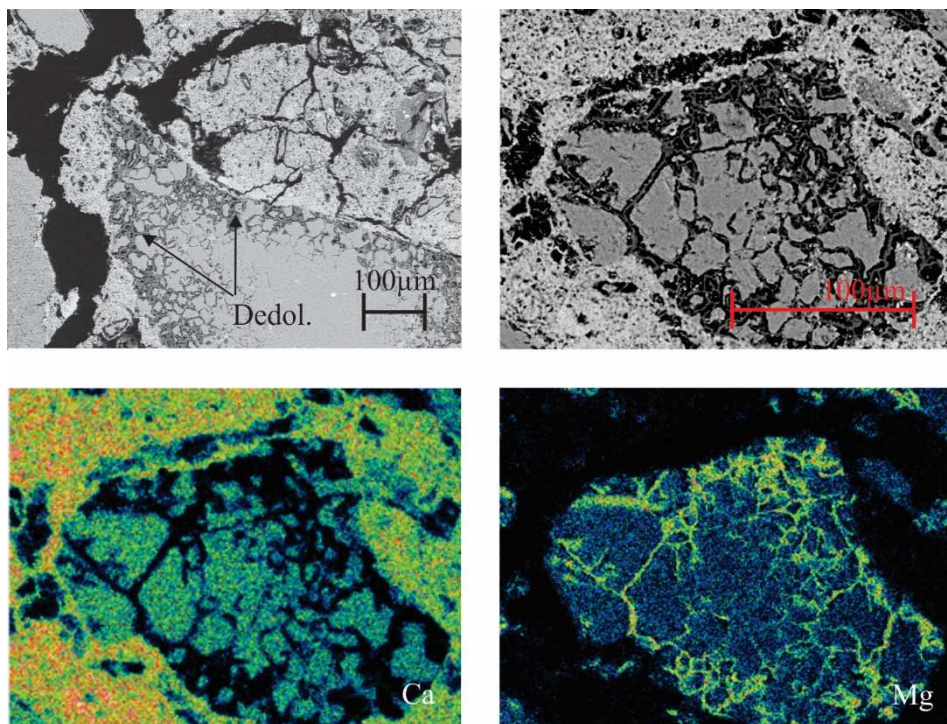
»Tlakovci strukturo« prav tako zasledimo pri vzorcu B_AT_NH_20. EDS analiza vzorca je pokazala, da se Mg ioni prav tako pojavijo v obliki »tlakovci struktura«. Ca ione smo detektirali v vezivu in na mestih, kjer agregat še ni spremenjen (Slika 67). Poleg tega pa lahko opazimo tudi pojav Si ionov. Izvor Si ionov je povezan s prisotnostjo Si (kremna SiO₂) v tufu, ki je podrobneje predstavljen v poglavju 3.3.1.2. Na SEM fotografiji (Slika 67, levo zgoraj) lahko opazimo tudi spremembo v strukturi veziva na stiku spremenjenega agregatnega zrna z vezivom. EDS analiza je pokazala, da se koncentracija Ca ionov poveča (Slika 67, desno zgoraj) ob spremenjenem agregatnem zrnju, kar povezujemo s tvorbo »Ca haloja«.



Slika 63: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_60. Splošna slika (levo zgoraj), EDS Ca (desno zgoraj), EDS Mg (levo spodaj), EDS O (desno spodaj)
Figure 63: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_60. Image of sample (top left), EDS Ca (top right), EDS Mg (bottom left), EDS O (bottom right)

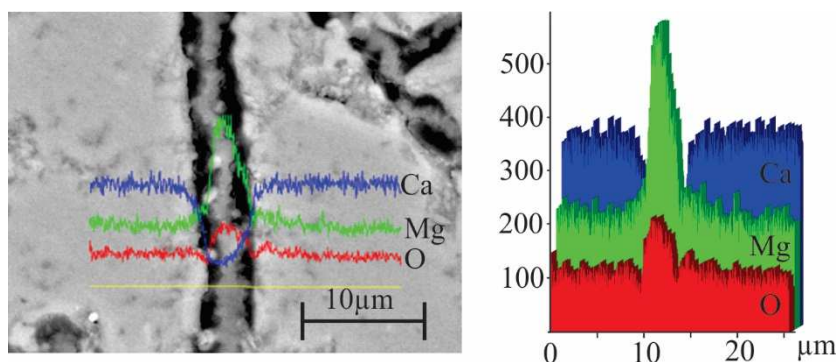


Slika 64: Linijska analiza skozi »Ca halo«
Figure 64: An element linescan analysis through »Ca Halo«

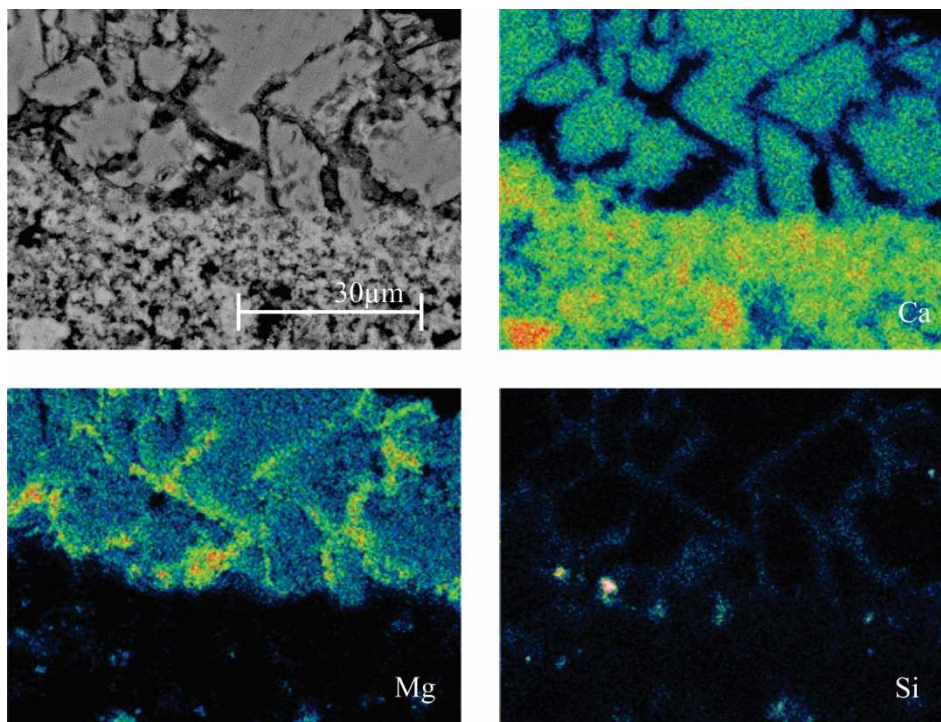


Slika 65: SEM slika in EDS analiza vzorca B_A_NH_20. Splošna slika in »tlakovci struktura« (levo zgoraj), »tlakovci struktura« na agregatnem zrnju (desno zgoraj), EDS Ca (levo spodaj), EDS Mg (desno spodaj)

Figure 65: SEM image and EDS analysis of sample B_A_NH_20. Image of sample and »paving structure« (top left), »paving structure« on small aggregate particle (top right), EDS Ca (bottom left), EDS Mg (bottom right)



Slika 66: Linijska analiza
Figure 66: An element linescan analysis



Slika 67: EDS analiza vzorca B_AT_NH_20. Rob agregatnega zrna s »tlakovci strukturo« (levo zgoraj), EDS Ca (desno zgoraj), EDS Mg (levo spodaj), EDS Si (desno spodaj)
Figure 67: EDS analysis of sample B_AT_NH_20. Edge of aggregate grain with »paving structure« (top left), EDS Ca (top right), EDS Mg (bottom left), EDS Si (bottom right)

3.7.3 Diskusija

Namen preiskav s pomočjo elektronskega mikroskopa je bil spremljanje napredovanja reakcije in procesa dedolomitizacije. Proces dedolomitizacije ima velik vpliv na zrna agregata, strukturo materiala in tudi na vezivo. Proces dedolomitizacije je viden kot karakteristična mirmekitska struktura [53] in tudi v obliki značilne »tlakovci strukture«. »Tlakovci strukturo« lahko srečamo pri vzorcih B_C_NH_20, B_A_NH_20 in B_AT_NH_20. Torej pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni nižji temperaturi. Pri vzorcih B_A_NH_20 in B_AT_NH_20 se »tlakovci struktura« tvori v fazi bogati z Mg in O ioni. Pri vzorcu B_AT_NH_20 zasledimo tudi vdor Si ionov. Pod elektronskim mikroskopom za vzorec B_C_NH_20 lahko opazimo »tlakovci strukturo«, katere prostor med posameznimi sparitnimi kristali že zapolnjuje nova faza. Predvidevamo, da nastanek »tlakovci strukture« in posledično vdor Si ionov predstavlja začetek ACR. Nadaljevanje reakcije opazimo kot značilno mirmekitsko strukturo, ki se pojavi v dveh oblikah, in sicer v debelozrnati in drobnozrnati obliki. Pogosto se pojavi v obliki reakcijskih obročev ali po tektonskih razpokah.

V vseh primerih ima reakcija vpliv na vezivo, saj tekom reakcije pride do tvorbe efekta »Ca haloja« (Enačba 2). Koncentracija kalcijevih ionov se poveča ob spremenjenih agregatnih zrnih in se pri vzorcu na osnovi apnenega veziva (B_A_NH_60) vidi kot spremenjena struktura veziva. Pri vzorcu na osnovi cementa na stiku med agregatnim zrnem »Ca halojem« nastaja »nova faza«, ki je najverjetneje v slabo kristalni obliki.

3.8 Zaključki

ACR je bila prvič omenjena leta 1940 (Stanton) [59] in predstavlja pomemben tip reakcije v sklopu alkalno agregatnih reakcij (AAR) [60]. Pri procesu dedolomitizacije se tvori mineral brucit, ki ne formira ekspanzijskih razpok, zato naj bi bila reakcija neškodljiva [55]. Ob pregledu literature lahko zasledimo, da je ASR veliko bolj raziskana in pogosteje omenjena reakcija, medtem ko je bila ACR opisana s strani avtorjev [50-56,62]. V vseh primerih se je kot vezivo uporabljal portlandski cement ter agregat dolomit, ki vsebuje delež kremna in/ali glin ali dolomitni marmor.

Za spremljanje vpliva ACR smo pripravili vzorce iz dolomitnega agregata s tremi različnimi vezivi, ki smo jih izpostavili različnim okoljskim pogojem. Kot referenčne vzorce smo pripravili vzorce z apnenčevim agregatom, saj so predhodne [57,58] raziskave pokazale, da je apnenčev agregat stabilen v alkalnem okolju. Proces dedolomitizacije je v preiskovanih materialih viden v različnih stopnjah dedolomitizacije. Najnižja stopnja je proces raztapljanja po mejah, to je selektivna dedolomitizacija, ko se reakcijski obroč ne oblikuje. Sledi oblikovanje reakcijskega obroča. Pod optičnim mikroskopom se vidi kot sprememba barve sparitnih kristalov iz bele v rjavo. Pod SEM ga sledimo v značilni mirmekitski strukturi.

Na pripravljenih vzorcih, maltnih prizmicah, so bile opravljene meritve spremembe mase, dolžine in dinamičnega modula elastičnosti ter meritve tlačne in upogibne trdnosti preizkušancev skozi obdobje enega leta. Mineraloške spremembe na vzorcih smo spremljali s pomočjo optične in elektronske mikroskopije.

Rezultati opravljenih meritev so pokazali, da ima ACR vpliv na mikrostrukturo materiala in s tem tudi na mehanske lastnosti malt. Prav tako ima ACR vpliv na obstojnost vzorcev z vezivom iz apnenega testa. Spremembe v mikrostrukturi materiala (proces dedolomitizacije, tvorba »Ca haloja«) se kažejo kot povečana tlačna trdnost. Kot referenčne vzorce za študij ACR smo izbrali vzorce s cementnim vezivom, pri katerih smo uspešno spremljali tudi dinamični modul elastičnosti. Pri vzorcu B_C_NH_60 pride do padca dinamičnega modula elastičnosti po določenem času (po približno šestih mesecih), hkrati pa beležimo najvišje tlačne trdnosti po obdobju enega leta. Tlačna trdnost znaša 92 MPa. Proces dedolomitizacije pri vzorcu B_C_NH_60 prizadene vsa zrna agregata, nekatera so spremenjena v celoti. Na stiku med spremenjenim agregatnim zrnom in »Ca halojem« smo detektirali »novo fazo«, ki kaže na prisotnost Mg, Al in Si ionov. »Nova faza« nastopi v slabo kristalni obliki, v obliki gela. V razpokah, ki se pojavijo v »novi fazi« lahko zasledimo Ca ione, kar nakazuje na potovanje Ca ionov v vezivo. Avtor Katayama [56] na stiku med agregatnim zrnom in vezivom detektira in opiše tvorbo minerala hidrotalcita ($6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$), ki ga v naših vzorcih ni možno zaslediti. Je pa bila na stiku, kot smo že omenili, opažena »nova faza«. Predvidevamo, da ravno tvorba »Ca haloja« in »nova faza« povečata gostoto veziva ob zrnih agregata in s tem vplivata na trdnost stika med agregatnim zrnom in vezivom, kar vpliva na mehanske lastnosti. Pri vzorcih B_C_H2O_20 in B_C_NH_20 je prisoten porast modula elastičnosti, medtem ko pri vzorcu B_C_NH_60 zabeležimo manjši padec.

Ker na napredovanje reakcije vpliva tako medij (raztopina) kot temperatura, se reakcija v 1M NaOH razvija ter deionizirani vodi pri temperaturi 20 °C razvija počasneje. Modul elastičnosti naprej narašča zaradi naraščanja tlačne trdnosti cementnega veziva s časom ter zaradi zgostitve veziva ob agregatnih zrnih, ki je posledica tvorbe »Ca haloja«. Z napredovanjem ACR se povečuje poroznost agregatnih zrn,

kar na koncu privede do padca modula elastičnosti. Največji vpliv na modul elastičnosti cementne malte in betonov ima namreč togost agregatnih zrn, ki se z večanjem poroznosti manjša.

ACR ima vpliv tudi na obstojnost apnene malte v z vodo zasičenem stanju. Pri primerjavi apnenih malt iz mešanice A_A z apnenimi maltami iz mešanice B_A slednje dosegajo bistveno višje trdnosti. V primeru vzorcev iz mešanice A_A se trdnosti približajo vrednosti 0 MPa (trdnosti ni mogoče izmeriti). Tako kot pri cementnem vezivu ugotovljene spremembe razložimo s spremembo strukture vzorca ob agregatnem zrnju, kar je dokazano na vzorcu B_A_NH_60 s pomočjo SEM in linijske analize skozi vzorec. Ob spremenjenih agregatnih zrnih je možno opaziti tudi spremembo v strukturi veziva. To spremembo povezujemo z učinkom »Ca haloja«. Rezultati EDS analize so potrdili, da se višja koncentracija Ca ionov pojavi ob spremenjenih agregatnih zrnih.

Prav tako je dinamični modul elastičnosti višji pri vzorcih iz mešanice B_A. Ocenjujemo, da metoda določanja dinamičnega modula elastičnosti z napravo GrindoSonic ni primerna za spremljanje vpliva ACR na strukturo malt z apnenim vezivom in apnenim vezivom z dodanim tufom, medtem ko se je ta metoda izkazala kot učinkovita pri vzorcih s cementnim vezivom (mešanici A_C in B_C).

Spremembe na dolomitnih agregatih zrnih se zgodijo pri vseh vrstah uporabljenih veziv, ima pa vrsta veziva pomemben vpliv na spremembe, ki se dogajajo v vezivu. Pri cementnem vezivu se spremembe pod optičnim mikroskopom opazijo kot »rjava gnezda« v vezivu. EDS analiza je pokazala migracijo Si in Al ionov v cono med »Ca halojem« in »novo fazo« oz. v del dedolomitiziranega agregata. Podoben efekt opazimo tudi pri vzorcih, pri katerih smo kot vezivo uporabili apneno testo z dodatkom tufa, kjer Si ioni potujejo tudi v območje »tlakovci strukture«.

Potovanje ionov dokazuje, da je sistem dinamičen in se skozi čas spreminja, kar je razvidno tudi iz mikroskopskega opazovanja vzorcev skozi čas, saj ACR skozi čas napreduje. Na napredovanje ACR vplivata tudi temperatura in raztopina. Povišana temperatura in visoko alkalna raztopina pospešita reakcijo. Iz rezultatov opazovanja reakcije pod mikroskopom je razvidno, da reakcija na agregatnih zrnih poteče enako, ne glede na uporabljeno vezivo. Predvidevamo, da se najprej formira »tlakovci struktura«, z napredovanjem reakcije še mirmekitska struktura. Prav tako pride do difuzije Ca ionov v vezivo in tvorbe »Ca haloja«, kar opišeta tudi Enačbi 1 in 2. Spremembe se dogajajo tudi v samem vezivu in ravno od vrste veziva je odvisno, kako se te spremembe odražajo. Vsekakor bi bile potrebne še dodatne raziskave na samih vezivih. Tega vidika se v disertaciji nismo dotaknili, saj smo bili omejeni tako s časom kot s finančnimi sredstvi.

Na vprašanje »Ali ACR vpliva na materiale z mineralnim vezivom (malte/betone)?« lahko odgovorimo, da ima ACR vpliv na mineraloške spremembe v malti in spremembe njene strukture in teksture ter s tem vpliva tudi na mehanske lastnosti malte. Ali so te spremembe pozitivne, je odvisno od namena uporabe materiala z mineralnim vezivom.

Pri gradnji sodobnih inženirskih objektov iz armiranega betona je pomembno, da je beton (material z mineralnim vezivom) obstojen skozi celotno življenjsko dobo in da tekom časa bistveno ne spremeni svojih lastnosti. Kameni agregat je inertno polnilo, ki zagotavlja predvsem prostorninsko stabilnost betona in niža njegovo ceno. Kljub temu, da se tlačna trdnost cementnih malt, pri katerih je potekel proces dedolomitizacije, znatno poveča (pozitivna lastnost), hkrati beležimo padec dinamičnega modula elastičnosti, mineraloške spremembe ter popolno spremembo v mikrostrukturi in materialu. Pod

optičnim mikroskopom opazimo, da meja med vezivom in agregatnimi zrnji ni več jasno izražena, nekatera agregatna zrna so popolnoma spremenjena kot drobnozrnat produkt, ki ga sestavljajo sekundarni minerali in drobnozrnati delci preostalih primarnih mineralnih komponent. Iz tega sklepamo, da ACR predstavlja negativne vplive na material s cementnim vezivom. Zato dolomitni agregat, ki je lahko podvržen ACR odsvetujemo za pripravo betonov za zahtevne inženirske objekte.

Popolnoma drugačen vpliv ima ACR na malte z apnenim vezivom. Tudi v tem primeru zaznamo porast tlačne trdnosti pri vzorcih, pripravljenih z dolomitnim agregatom. Zaradi procesa dedolomitizacije se spremeni tudi mikrostruktura samih malt. Ker se danes apnene malte uporabljajo le pri prenovi objektov stavbne dediščine, je trend pripraviti apneno malto, ki bo obstojna v različnih okoljskih pogojih, hkrati pa bo izpolnila zahteve, ki so podane s strani konservatorjev in restavratorjev. Praviloma apnene malte niso obstojne v vodi in okolju z visoko vlažnostjo, ker voda povzroča mehčanje materiala in s tem poslabša mehanske lastnosti malt ter pospeši njihovo propadanje. Pri apnenih maltah, ki so bile podvržene procesu dedolomitizacije, smo ugotovili doseganje višjih trdnosti, predvsem tlačnih. Predvidevamo, da bi lahko malte s preizkušenim dolomitnim agregatom dovolj dobro prenašale okoljske pogoje z visoko vlažnostjo in bi bile primerne za uporabo pri prenovi objektov stavbne dediščine. Hkrati preiskane apnene malte z dolomitnim agregatom dovolj dobro prenašajo tudi ekstremne pogoje, kot so povišana temperatura 60 °C, ter izpostavljenost raztopini NaOH. To pomeni, da bi lahko ugoden vpliv ACR izkoristili pri pripravi malt za prenavo in restavracijo objektov stavbne dediščine ter pri pripravi injekcijskih mešanic na osnovi apna.

Nadaljnje delo bi bilo treba usmeriti predvsem na vprašanji »Ali vsi dolomiti reagirajo?« in »V kolikšnem času poteče reakcija?« Potreben bi bil tudi monitoring vzorcev skozi obdobje več let, predvsem na vzorcih s cementnim vezivom. Zanimivo bi bilo spremljati tudi vpliv dolomitne moke kot polnila v vzorcih s cementnim in v vzorcih z apnenim vezivom.

4 ZAKLJUČEK

V zadnjem poglavju doktorske naloge bomo na kratko povzeli bistvene ugotovitve raziskovalnega dela v okviru doktorske naloge. Doktorska naloga predstavlja sintezo večletnega raziskovalnega dela na področju materialov z mineralnim vezivom, ki so se uporabljali pri gradnji historičnih objektov in njihovi sanaciji, poseže pa tudi na področje materialov z mineralnim vezivom, ki se uporabljajo danes.

V predlogu teme doktorske naloge smo predvideli štiri izvirne prispevke doktorske naloge k razvoju znanstvenega področja. Trije prispevki k znanosti so bili v okviru disertacije doseženi, in sicer:

- Rezultati neporušnih metod preiskav na ometih s poslikavami na terenu in njihovo kritično ovrednotenje.
- Rezultati pospešenih preiskav staranja, zasnovanih na podlagi konkretnih procesov propadanja, identificiranih na reprezentativnih objektih umetnostne dediščine.
- Rezultati celostne analize vzrokov poškodb in/ali propadanja historičnih materialov z mineralnim vezivom, ki bo temeljila na neporušnih preiskavah na terenu, laboratorijskih preiskavah na odvzetih historičnih materialih ter pospešenih preiskavah staranja posnetkov historičnih materialov z mineralnim vezivom in ob upoštevanju pogojev okolja.

Nismo pa izdelali priporočil glede konkretnih ukrepov, s pomočjo katerih bi odpravili ali vsaj omejili ugotovljene škodljive vplive okolja na historične omete in poslikave. Razlog je alkalno-agregatna reakcija (ACR), ki smo jo odkrili med raziskavami in odločitve, da jo podrobneje raziščemo. Ocenjujemo, da je bila odločitev pravilna, saj smo pri študiju alkalno-agregatne reakcije prišli do pomembnih novih odkritij, ki so brez dvoma pomemben izviren prispevek znanosti, kar potrjujejo tudi tri objave v SCI revijah z visokim faktorjem vpliva [57,58,75].

Bistvene ugotovitve prvega dela doktorske naloge so vezane na materiale z mineralnim vezivom, ki se pojavijo na objektih stavbne dediščine. Na različnih objektih stavbne dediščine smo odkrili podobne vzroke za ugotovljene poškodbe arhitekturnih površin (biodegradacija, razvoj soli, vlaga itd.), ne glede na klimatsko cono, v kateri se je objekt stavbne dediščine nahajal. Poškodbe smo analizirali z mikroskopskim sistemom HIROX 3D, ki predstavlja novost na področju in-situ neporušnih metod preiskav, saj glede na dostopne podatke v literaturi, te metode do sedaj na objektih ni uporabil še nihče. Z mikroskopskim sistemom HIROX 3D lahko izvajamo monitoring delovanja in napredovanja površinskih razpok. Poleg tega lahko s pomočjo 3D posnetka razpoke, topografske slike razpoke in profila ocenimo, ali je razpoka površinska ali se razprostira v globino, tudi čez nosilni zid. Na arhitekturnih površinah, kjer so bili depoziti površinsko kristaliziranih soli in lišajev, smo z mikroskopskim sistemom HIROX 3D vedno videli tudi živalske organizme. Videli smo tudi območje širjenja koreninskega sistema lišajev, ki s prostim očesom ni bil viden. S pomočjo mikroskopa smo lahko ločili tudi različne vrste lišajev. Pajke in njihova gnezda smo videli v nekaj milimetrskih izvrtinah, skozi katere so restavratorji stabilizirali odstopajoče omete s poslikavami. Živi organizmi (lišaji, živalski organizmi), ki živijo v ali na površini poslikanih ometov ali drugih ometov z arhitekturno vrednostjo, so vir dodatnih poškodb teh površin in/ali njihove podlage. Z mikroskopskim sistemom HIROX 3D lahko na terenu spremljamo tudi raztapljanje in kristalizacijo soli (to smo potrdili s pospešenim testom), vendar le na dolgi rok in če klimatske spremembe procese omogočajo.

Mikroskopski sistem HIROX 3D ima zelo pomembno vlogo tudi pri odvzemu reprezentativnih vzorcev na objektih kulturne dediščine, saj nam omogoča locirati različne vrste depozitov in živih organizmov na površinah in odvzeti minimalno količino vzorca, ki je potrebna za načrtovane analize.

Na vzorcih, odvzetih z analiziranih objektov stavbne dediščine smo opravili karakterizacijo historičnih malt, z namenom določiti uporabljene materiale. Pri pripravi malt so v vseh analiziranih primerih kot agregat uporabili lokalni pesek, vezivo je bilo apneno. V primeru vzorcev iz palače Kolizej smo ugotovili, da so maltni mešanici dodali tudi zdrobljeno opeko. Na podlagi rezultatov preiskav opravljenih na objektih stavbne dediščine in analiz teh rezultatov je bil zasnovan nov pospešen test spremljanja procesa kristalizacije in raztapljanja soli na površini ali pod površino vzorcev, z namenom spremljanja poškodb zaradi delovanja soli. Test temelji na dvo-prekatni komori iz pleksi stekla, v katero namestimo valjaste preizkušance tako, da je njihov manjši del v zgornji komori izpostavljen raztopini soli, večji del pa sega v spodnjo komoro, kjer poljubno spreminjamo temperaturo in relativno vlago. Med testom spremljamo spremembe na vzorcih z mikroskopskim sistemom HIROX 3D in IR kamero. Rezultati testa, opravljeni na materialih sanacijskih ometov in treh sklopov zid-omet, so potrdili, da je test primeren za študij poškodb zaradi kristalizacije in raztapljanja soli, saj so se na vzorcih-sklopih pojavili podobni tipi poškodb kot na realnih objektih stavbne dediščine. S pomočjo testa smo ugotovili, da je zaradi kristalizacije in raztapljanja soli prišlo do največjih poškodb na sklopu, ki je predstavljal zid in omet Cerkve sv. Treh kraljev na Pohorju, kjer so za gradnjo uporabili okoliške magmatske in metamorfne kamnine.

Na vzorcih apnene malte, odvzete na palači Kolizej smo opazili mineraloške spremembe na zrnih dolomitnega agregata. Te spremembe so opazne kot manjši reakcijski obroči, ki jih lahko pripišemo alkalno-karbonatni reakciji (ACR). Reakcije, odgovorne za nastanek reakcijskih obročev, smo pojasnili v drugem delu doktorske naloge, na vzorcih, pripravljenih v laboratoriju. S pomočjo določenega dolomitnega agregata smo zasnovali maltne mešanice s tremi različnimi vezivi: cementom, apnenim testom in apnenim testom z dodatkom tufa. Rezultati v okviru preiskav reakcije med analiziranim dolomitnim agregatom in mineralnim vezivom so pokazali, da ima ACR vpliv na dolomitni agregat, ne glede na uporabljeno vezivo. Prav tako reakcija poteče ne glede na okoljske pogoje, katerim so bili vzorci izpostavljeni. Na napredovanje ACR imata temperatura in raztopina sicer pomemben vpliv, saj povišana temperatura in visoko alkalna raztopina pospešita reakcijo. Vendar pa med pomembnejše prispevke k znanosti lahko prištejemo ugotovitev, da analiziran dolomitni agregat reagira tudi v realnem okolju, torej v vodi pri temperaturi 20 °C, ne glede na vrsto veziva. ACR ima vpliv na mineraloške in strukturne spremembe materiala z mineralnim vezivom in s tem na njegove mehanske lastnosti. Poleg sprememb, ki jih zaznamo na agregatnih zrnih (proces dedolomitizacije: najnižja stopnja je proces raztapljanja med sparitnimi kristali, to je selektivna dedolomitizacija, odgovorna za formiranje »tlakovci strukture«, sledi oblikovanje reakcijskega obroča, ki je pod SEM vidna z značilno mirmekitsko strukturo, ki je najprej debelo-zrnata, pozneje pa preide v drobnozrnato obliko), so vidne spremembe tudi v vezivu, ki pa se razlikujejo glede na uporabljeno vezivo. Pri vseh vezivih pride do difuzije Ca ionov iz agregatnega zrna v vezivo in tvorbe »Ca haloja«, pri cementnem vezivu in apnenem testu z dodatkom tufa pa tudi do oblikovanja »nove faze« med spremenjenim agregatnim zrnom in »Ca halojem«. Predvidevamo, da ravno tvorba »Ca haloja« in »nova faza« povečata gostoto materiala in s tem vplivata na trdnost stika med agregatnim zrnom in vezivom, kar vpliva na mehanske lastnosti vseh analiziranih malt (povečanje tlačne trdnosti).

Izkazalo se je, da ima ACR velik vpliv na mikrostrukturo materiala z mineralnim vezivom. V primeru cementnega veziva zaenkrat ocenjujemo, da ima reakcija negativen vpliv na obstojnost betonov in določenih malt, medtem ko lahko v primeru veziva na osnovi apnenega testa govorimo o pozitivnih učinkih reakcije na trdnost in obstojnost apnenih malt.

V doktorski nalogi smo preverili tudi možnost spremljanja dinamičnega modula elastičnosti s pomočjo naprave GrindoSonic skozi čas, z namenom spremljanja mineraloških sprememb pri ACR. Metoda se je izkazala kot zelo obetavna, vendar le na vzorcih s cementnim vezivom. Praviloma so kemične in mineraloške preiskave relativno drage, lahko pri študiju ACR s pomočjo časovnega spremljanja dinamičnega modula elastičnosti zmanjšamo število vzorcev iz določene serije za kemične in/ali mineraloške preiskave, ob predpostavki, da sprememb ne izmerimo.

Pri gradnji zahtevnih sodobnih inženirskih objektov je pomembno, da je beton (material s cementnim vezivom) obstojen skozi celotno življenjsko dobo in da s časom ne spremeni svojih lastnosti. Ker ACR bistveno vpliva na spremembe mikrostrukture betona ter rezultira v nejasno izraženi meji med vezivom in agregatnimi zrni, ocenjujemo, da ACR negativno vpliva na materiale s cementnim vezivom, kljub vplivu reakcije na povečanje tlačne trdnosti. Zato dolomitni agregat, ki reagira, odsvetujemo pri pripravi betonov za zahtevne inženirske objekte.

Splošno znano je, da se apneni malti ob stiku z večjo količino vlage ali v vodi mehanske lastnosti bistveno poslabšajo. Bistveno drugačen odziv smo dobili pri apneni malti, pripravljene z izbranim dolomitnim agregatom, kjer smo izmerili porast tlačne trdnosti skozi obdobje enega leta, kljub temu, da so vzorci odležavali v deionizirani H₂O ali v 1M raztopini NaOH. Glede na dobljene rezultate sklepamo, da bi bila apnena malta, pripravljena z analiziranim dolomitnim agregatom, primerna za uporabo pri prenovi in/ali sanaciji stavbne dediščine.

Kako naprej?

»Kako naprej?« je vprašanje, ki si ga pogosto zastavljamo ob zaključku raziskovalnega dela. Doktorska naloga predstavlja pomemben temelj za nadaljnje preiskave na področju materialov z mineralnim vezivom. Idej je veliko, predvsem pa se nanašajo na drugi del doktorske naloge, kjer je predstavljena ACR. Vsekakor bi bilo treba spremljati vpliv ACR dolgoročno, še posebej, kadar je kot vezivo uporabljen cement. Zanimivo bi bilo spremljati betone/cementne malte, v katerih je proces dedolomitizacije že potekel: kako se odzivajo na vplive zmrzovanja in tajanja ter kakšna je njihova odpornost na sulfatni napad. Hkrati se poraja tudi vprašanje, ali reagirajo vsi dolomitni agregati. Delno lahko na to vprašanje že odgovorimo, saj smo ugotovili, da se mehanske lastnosti malt z dvema dolomitnima agregatoma iz različnih kamnolomov s časom spreminjajo povsem enako, kar je predstavljeno v diplomskem delu z naslovom »Vpliv vrste karbonatnega agregata na lastnosti malt in betonov« [77], kjer sem sodelovala kot somentorica.

Nadaljnje raziskovalno delo bo zasnovano predvsem na razvoju injekcijskih in sanacijskih mešanic na osnovi apnenega veziva ter moke iz dolomitnega agregata. V tej smeri že potekajo prve preiskave in njihovi rezultati so spodbudni.

VIRI

- [1] Arioglu, N., Acun, S. 2006. A research about a method for restoration of traditional lime mortars and plasters: A staging system approach. *Building and Environment*, 41, 9: 1223-1230.
- [2] Feilden, B. M. 2003. *Conservation of Historic Buildings*, Oxford, Elsevier: 388 str.
- [3] Palomo, A., Blanco- Varela, M. T., Martinez- Ramirez, S., Puertas, F., Fortes, C. 2002. *Historic Mortars: Characterization and Durability. New Tendencies for Research*. Madrid, Eduardo Torroja Institute.
- [4] Young, R. 2008. Lime- based plasters renders and washes. V: M. Forsyth, (ur.). *Materials and Skills for Historic Building Conservation*. Oxford, Blackwell Publishing Ltd: 4. str. 220.
- [5] van Hees, R., Binda, L., Papayianni, I., Toumbakari, E. 2004. Characterisation and damage analysis of old mortars. *Materials and Structures*, 37, 9: 644-648.
- [6] Bultrini, G., Fragala, I., Ingo, G. M., Lanza, G. 2006. Minero-petrographic, thermal and microchemical investigation of historical mortars used in Catania (Sicily) during the XVII century A.D. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 83, 4: 529-536.
- [7] Weber, J., Prochaska, W., Zimmermann, N. 2009. Microscopic techniques to study Roman renders and mural paintings from various sites. *Materials Characterization*, 60, 7: 586-593.
- [8] Ortega, L. A., Zuluaga, M. C., Alonso-Olazabal, A., Insausti, M., Ibanez, A. 2008. Geochemical characterization of archaeological lime mortars: Provenance inputs. *Archaeometry*, 50, 3: 387-408.
- [9] Cristini, O., Kinowski, C., Turrell, S. 2010. A detailed micro-Raman spectroscopic study of wall paintings of the period AD 100–200: effect of atmospheric conditions on the alteration of samples. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 11: 1410-1417.
- [10] Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2007. Hydraulic lime mortars with siloxane for waterproofing historic masonry. *Cement and Concrete Research*, 37, 2: 283-290.
- [11] Bartz, W., Filar, T. 2010. Mineralogical characterization of rendering mortars from decorative details of a baroque building in Kozuchów (SW Poland). *Materials Characterization*, 61, 1: 105-115.
- [12] Castriota, M., Meduri, E., Barone, T., De Santo, G., Cazzanelli, E. 2008. Micro-Raman investigations on the fresco 'Trapasso della Vergine' in the Church of 'S. Giovanni Battista' of Paterno Calabro in southern Italy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, 2: 284-288.
- [13] Ropret, P., Zoubek, R., Skapin, A. S., Bukovec, P. 2007. Effects of ageing on different binders for retouching and on some binder-pigment combinations used for restoration of wall paintings. *Materials Characterization*, 58, 11-12: 1148-1159.

-
- [14] Kramar, S., Zalar, V., Urosevic, M., Körner, W., Mauko, A., Mirtič, B., Lux, J., Mladenović, A. 2011. Mineralogical and microstructural studies of mortars from the bath complex of the Roman villa rustica near Mošnje (Slovenia). *Materials Characterization*, 62, 11: 1042-1057.
- [15] Middendorf, B., Hughes, J. J., Callebaut, K., Baronio, G., Papayianni, I. 2005. Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation. *Materials and Structures*, 38, 282: 761-769.
- [16] Hughes, J., Callebaut, K. 2002. In-situ visual analysis and practical sampling of historic mortars. *Materials and Structures*, 35, 2: 70-75.
- [17] Hughes, J. J., Valek, J. 2003. *Mortars and Historic Buildings. A review of the Conservation and Scientific Literature*, Edinburgh, Historic Scotland: 80 str.
- [18] Artioli, G. 2010. *Scientific Methods and Cultural Heritage*, Oxford, Oxford University Press: 536 str.
- [19] Torraca, G. 2009. *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, Los Angeles, The Getty Institute: 193 str.
- [20] Lubelli, B., Nijland, T. G., van Hees, R. P. J., Hacquebord, A. 2010. Effect of mixed in crystallization inhibitor on resistance of lime–cement mortar against NaCl crystallization. *Construction and Building Materials*, 24, 12: 2466-2472.
- [21] Zehnder, K. 2007. Long-term monitoring of wall paintings affected by soluble salts. *Environmental Geology*, 52, 2: 353-367.
- [22] Warren, J. K. 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*, Darussalam, Springer: 1036 str.
- [23] Arnold, A., Zehnder Konrand. 1996. *Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts. V: C. Sharon, (ur). The Conservation of Wall Paintings, Proceedings of a Symposium organized by Courtauld Institute of Art and Getty Conservation Institute, London, July 13-16 1987 Los Angeles, The Getty Conservation Institute: str. 103-134.*
- [24] Rijniens, L. A., Kopinga, K., Putnis, A. . 2004. *Salt crystallization in porous materials : an NMR study*, Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven: 112 str.
- [25] Winkler, E. M. 1997. *Stone in Architecture Properties Durability*, Notre Dame, Springer: 313 str.
- [26] Bläuer Böh, C. 2005. *Quantitative Salt Analysis in Conservation of Buildings. Restoration of Buildings and Monuments, Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, 11, 6: 1-10.
- [27] Marrocchino, E., Rapti-Caputo, D., Vaccaro, C. 2010. Chemical-mineralogical characterisation as useful tool in the assessment of the decay of the Mesola Castle (Ferrara, Italy). *Construction and Building Materials*, 24, 12: 2672-2683.

- [28] Bosiljkov, V., Uranjek, M., Zarnic, R., Bokan-Bosiljkov, V. 2010. An integrated diagnostic approach for the assessment of historic masonry structures. *Journal of Cultural Heritage*, 11, 3: 239-249.
- [29] Bokan Bosiljkov, V., Štukovnik, P., Čepon, F. 2011. On-site analysis of damaged parts of historical monuments with portable 3D optical microscope system EMABM, T. K. A. Mauko, T. Kopar, N. Gartner, (ur.). ZAG, Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Ljubljana, 83.
- [30] Štukovnik, P., Čepon, Franci, Bokan-Bosiljkov, Violeta. 2011. Analiza poškodb objektov stavbne dediscine s 3D mikroskopom. 33. zborovanje gradbenih konstruktorjev Slovenije, Bled, 6.-7. oktober 2011, V. Markelj, J. Lopatič, F. Saje, (ur.). Ljubljana, Slovensko društvo gradbenih konstruktorjev, 253-260.
- [31] Bokan-Bosiljkov, V., Štukovnik, P., Čepon, F., Žarnić, R. 2014. Portable 3D optical microscope system as a tool for on-site analysis of damaged parts of historical monuments and artefacts - report of UL FGG partner for WP 2 and WP 4 of Climate for Culture EU FP7 project. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Katedra za preskušanje materialov in konstrukcij.
- [32] ZVKDS. 1962-2009. Arhivsko gradivo cerkve sv. Treh kraljev. Maribor, ZVKDS OE Maribor, 24.
- [33] Bat, M., Devetak, D., Grčman, H., Hudnik, V., Kaligarič, M., Lobnik, F. 2004. Narava Slovenije, Ljubljana, Mladinska knjiga: 231 str.
- [34] ARSO. 2014. "Atlas okolja."
http://gis.arso.gov.si/atlasokolja/profile.aspx?id=Atlas_Okolja_AXL@Arso (Pridobljeno 27.8.2014).
- [35] Trajnova, M. 2009. Introduction to Igneous Rock of Slovenia. V: M. Pleničar, Ogorelec, B., Novak, M., (ur.). *The Geology of Slovenia*. Ljubljana, Geološki zavod Slovenije: 7.1. str. 612.
- [36] Zupančič, N., Trajanova, M. 2009. Tertiary magmatism. V: M. Pleničar, Ogorelec, B., Novak, M., (ur.). *The Geology of Slovenia*. Ljubljana, Geološki zavod Slovenije: 7.5. str. 612.
- [37] Mioč, P. 1987. Geological map of SFRJ. 1:100.000. Interpreter map of Slovenj Gradec. L33-55. (in Slovenian), Beograd, Beograd: Zvezni geološki zavod.: 74 str.
- [38] Šporar, M., Ruprecht, J., Prus, T., Vrščaj B., Vidic, N.J., Zupan, M., Knapič, M., Lobnik, F. 1999. Pedološka karta Slovenije 1:25.000 Generalizirane enote. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Center za pedologijo in varstvo okolja.
- [39] Černe, N. 2012. In-situ in laboratorijske preiskave historičnih malt. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 87 str.
- [40] Štukovnik, P., Černe, N., Žarnić, R., , Bokan Bosiljkov, V. 2012. Analiza stanja stavbne dediščine na primeru cerkve sv. Treh Kraljev. 34. zborovanje gradbenih konstruktorjev Slovenije, Bled, 11.-12. oktober 2012, J. Lopatič, Markelj, V., Saje, F. (ur.). Ljubljana, Slovensko društvo gradbenih konstruktorjev: 140-146.

- [41] Terry, R. D., Chilingar, G.V. 1955. Summary of "Concerning some additional aids in studying sedimentary formations," by M. S. Shvetsov. *Journal of Sedimentary Research*, 25, 3: 229-234.
- [42] HNMS. 2014. "Hellenic National Meteorological Service." <http://www.hnms.gr/> (Pridobljeno.1.9.2014).
- [43] ONE. 2014. "One Geology Portal." <http://portal.onegeology.org/> (Pridobljeno 1.9.2014).
- [44] Premru, U., et.al. 1983. Geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Ljubljana. L 33-66., Beograd, Zvezni geološki zavod: 75str.
- [45] Premru, U., et.al. 1982. Geološka karta SFRJ. L33-66, Ljubljana [karta]. 1:100.000. Beograd, Zvezni geološki zavod.
- [46] Franko, P.2014. Vpliv soli na sanacijske omete. Diplomaska naloga, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 30 str.
- [47] Štukovnik, P., Franko P., Čepon F., Bokan-Bosiljkov V. 2013. Vpliv okolja na razvoj poskodb zaradi kristalizacije soli v primeru uporabe sanacijskih ometov. 35. zborovanja gradbenih konstruktorjev Slovenije, Ljubljana, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, 22. november, 2013, J. Lopatič, Markelj, V., Saje, F., (ur.). Ljubljana, Slovensko društvo gradbenih konstruktorjev: 155-162.
- [48] Ingham, J. 2011. *Geomaterials Under the Microscope*, London, Mason Publishing: 192 str.
- [49] Sims, I., Brown, B. 2004. *Concrete Aggregates*. V: P. C. Hewlett, (ur.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford, Elsevier: 16: str. 1057.
- [50] Gillott, J. E. 1963. *Petrology of Dolomitic Limestone*, Kingston, Ontario, Canada. *Buletin of the Geological Society of America*, 74, 6: 759-778.
- [51] Min, D., Mingshu, T. 1993. Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks. *Cement and Concrete Research*, 23, 6: 1397-1408.
- [52] García, E., Alfonso, P., Labrador, M., Galí, S. 2003. Dedolomitization in different alkaline media: Application to Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33, 9: 1443-1448.
- [53] Katayama, T. 2004. How to identify carbonate rock reactions in concrete. *Materials Characterization*, 53, 2-4: 85-104.
- [54] López-Buendía, A. M., Climent, V., Verdú, P. 2006. Lithological influence of aggregate in the alkali-carbonate reaction. *Cement and Concrete Research*, 36, 8: 1490-1500.
- [55] Katayama, T. 2010. The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) — Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR. *Cement and Concrete Research*, 40, 4: 643-675.

- [56] Katayama, T. 2011. So - Called Alkali-Carbonate Reaction - Petrographic Details of Concretes in Ontario. EMABM, A. Mauko, T. Kopar, N. Gartner, (ur.). Ljubljana, ZAG, Slovenian National Building and Civil Engineering Institute: 15 str.
- [57] Prinčič, T., Štukovnik, P., Pejovnik, S., De Schutter, G., Bokan Bosiljkov, V. 2013. Observations on dedolomitization of carbonate concrete aggregates, implications for ACR and expansion. *Cement and Concrete Research*, 54, 0: 151-160.
- [58] Štukovnik, P., Prinčič, T., Pejovnik, R. S., Bokan Bosiljkov, V. 2014. Alkali-carbonate reaction in concrete and its implications for a high rate of long-term compressive strength increase. *Construction and Building Materials*, 50, 0: 699-709.
- [59] Braithwaite, C. J. R., Heath, R. A. 2013. Alkali-carbonate reactions and 'dedolomitization' in concrete: silica, the elephant in the corner. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 46, 3: 351-360.
- [60] Qian, G., Deng, M., Lan, X., Xu, Z., Tang, M. 2002. Alkali carbonate reaction expansion of dolomitic limestone aggregates with porphyrotopic texture. *Engineering Geology*, 63, 1-2: 17-29.
- [61] Evamy, B. D. 1967. Dedolomitization and the development of rhombohedral pores in limestones. *Journal of Sedimentary Research*, 37, 4: 1204-1215.
- [62] Locati, F., Falcone, D., Marfil, S. 2014. Dedolomitization and alkali-silica reactions in low-expansive marbles from the province of Córdoba, Argentina. A microstructural and chemical study. *Construction and Building Materials*, 58, 0: 171-181.
- [63] Lanas, J., Pérez Bernal, J. L., Bello, M. A., Alvarez, J. I. 2006. Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 36, 5: 951-960.
- [64] SIST. 2005. SIST EN 196-1:2005-Metode preskušanja cementa - 1. del: Določanje trdnosti.
- [65] Buser, S., et al. 1967. Geološka karta SFRJ. L33-77, Postojna [karta]. 1:100.000. Beograd, Zvezni geološki zavod.
- [66] Pleničar, M., et al. 1970. Geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Postojna. L33-77., Beograd, Zvezni geološki zavod: 62 str.
- [67] Mioč, P. 1987. Geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Slovenj Gradec. L33-55., Beograd, Zvezni geološki zavod.: 74 str.
- [68] Mioč, P., Žnidarčič, M. 1976. Geološka karta SFRJ. L33-55, Slovenj Gradec [karta]. 1:100.000. Beograd: Zvezni geološki zavod, Beograd.
- [69] SIST. 2011. SIST EN 197-1:2011-Cement - 1. del: Sestava, zahteve in merila skladnosti za običajne cemente.
- [70] Buser, S. 1979. Geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Celje. L 33-67. , Beograd, Zvezni geološki zavod: 69 str.

-
- [71] Zabret, J. 2014. Vpliv vrste karbonatnega agregata na mehanske lastnosti malt. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 46 str.
- [72] SIST. 2001. SIST EN 1015-3:2001 - Metode preskušanja zidarske malte - 3. del: Določevanje konsistence sveže malte (s stresalno mizo).
- [73] ASTM. 2010. ASTM C227-10 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken.
- [74] EN. 1999. EN 1015-3:1999. Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
- [75] Štukovnik, P., Marinšek, M., Mirtič, B., Bokan Bosiljkov, V. 2015. Influence of alkali carbonate reaction on compressive strength of mortars with air lime binder. *Construction and Building Materials*, 75, 0: 247-254.
- [76] Pavšič, J. P., M., Strmole, D., Kralj, P. 2006. Geološki terminološki slovar. Ljubljana, Založba ZRC, ZRC SAZU.
- [77] Zagorc, J. 2014. Vpliv vrste karbonatnega agregata na lastnosti malt in betonov. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 80 str.

PRILOGE

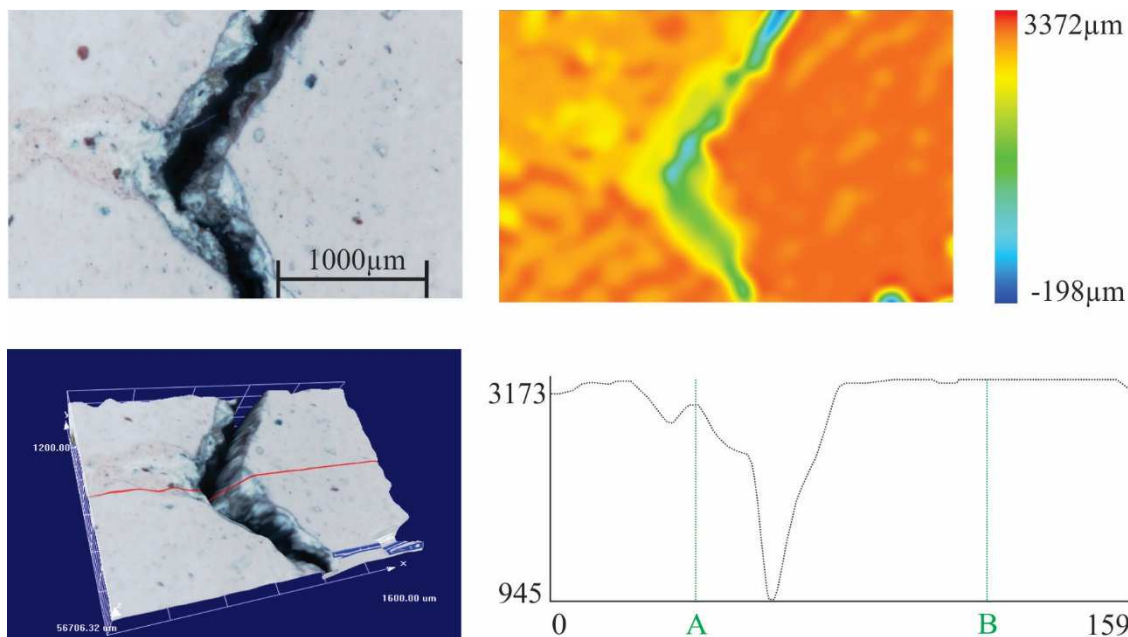
PRILOGA A: UPORABA 3D MIKROSKOPSKEGA SISTEMA HIROX KH 3000 NA PRIMERU RAZLIČNIH HISTORIČNIH MATERIALOV

PRILOGA B: PRISTOP K OBJEKTU STAVBNE DEDIŠČINE NA PRIMERU KATEDRALE SV. PETRA (HERAKLION, KRETA)

PRILOGA C: POSPEŠEN TEST DELOVANJA SOLI NA SANACIJSKEM OMETU

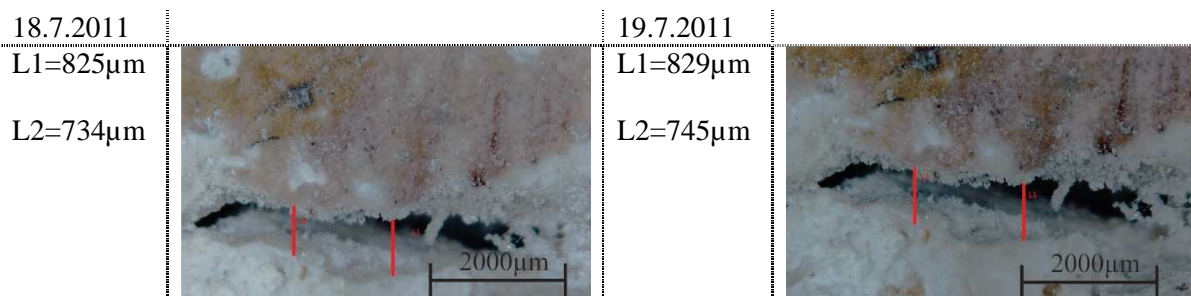
PRILOGA D: DELOVANJE SOLI NA SKLOPIH

PRILOGA A: UPORABA 3D MIKROSKOPSKEGA SISTEMA HIROX KH 3000 NA PRIMERU RAZLIČNIH HISTORIČNIH MATERIALOV



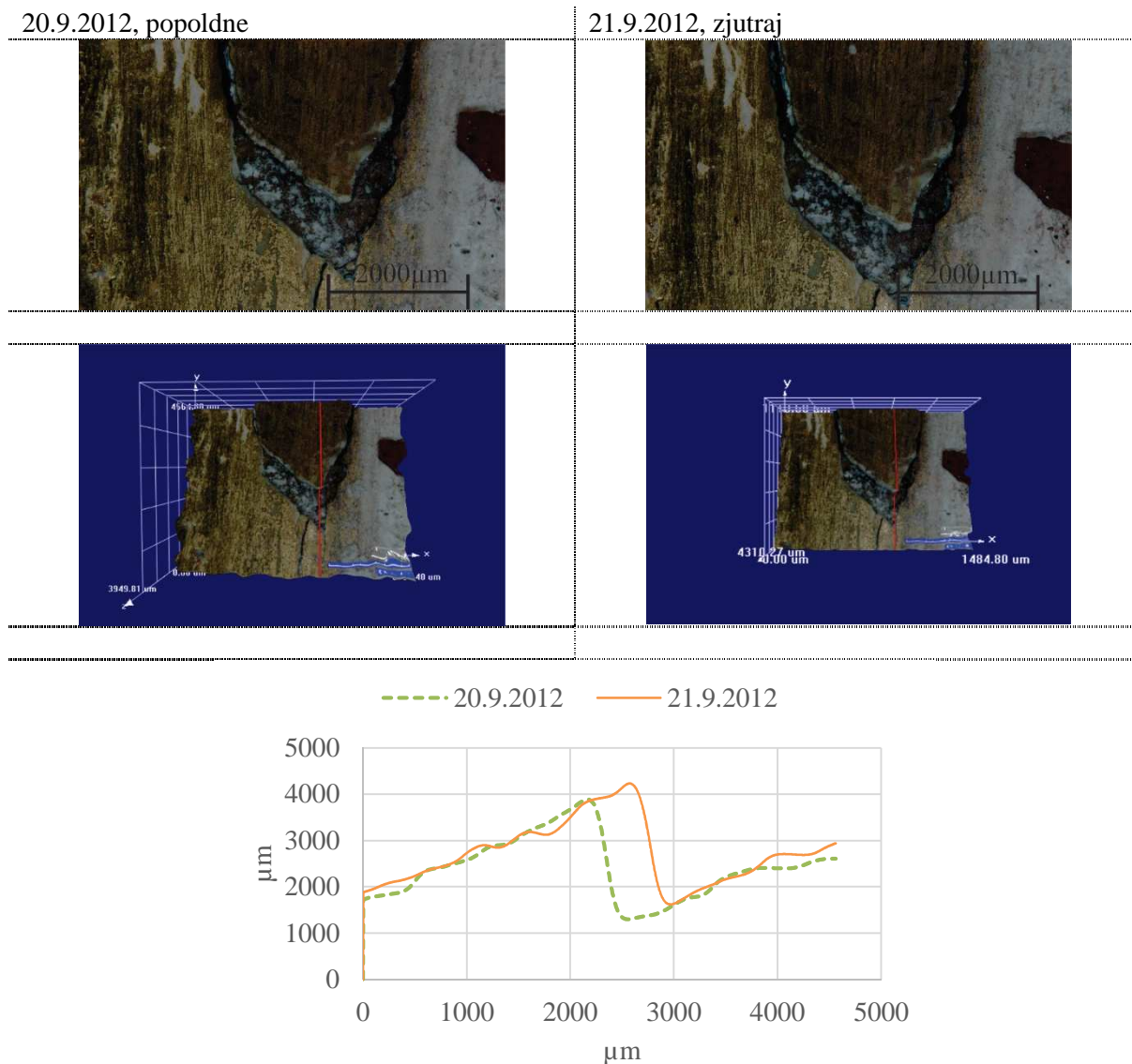
Slika 1: Razpoka na površini freskev kapeli, Grad Brežice. Multifokus slika razpoke, topografska slika in 3D posnetek skupaj s profilom

Figure 1: Crack on wall paint (Brežice castle)- Multifocus image, topographic image, 3D image and profile image



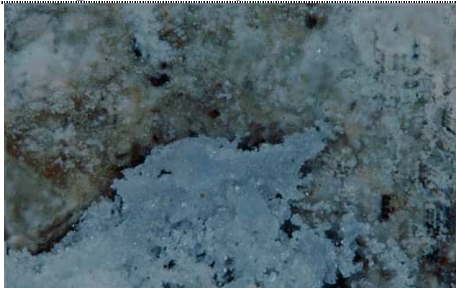
Slika 2: Merjenje spremembe širine razpoke zaradi temperaturnih sprememb v katedrali sv. Petra (Herklion, Kreta).

Figure 2: Measurement of change in crack's widths due to temperature change in church Agios Petros Dominikanon (Heraklion, Crete).

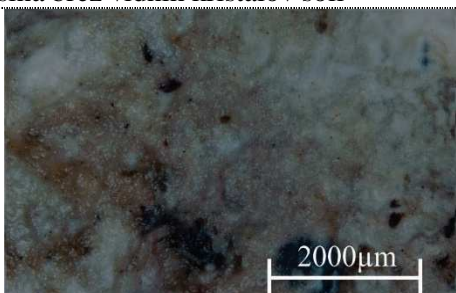


Slika 3: Dve meritvi poškodbe pozlačene lesene površine na oltarju v dveh dneh - lahko določimo spremembo v odzivu zaradi spremembe klime v cerkvi
Figure 3: Two measurements of the damage of gilded wooden surface in two days – to determine the change in climate condition

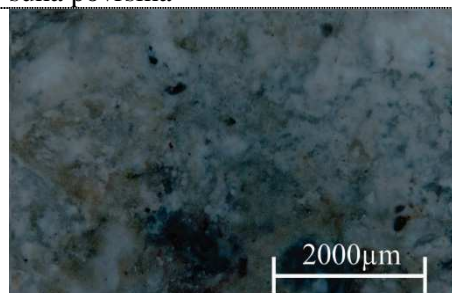
Originalna površina s soljo



Površina po prisilni raztopitvi soli-mokra
površina brez vidnih kristalov soli

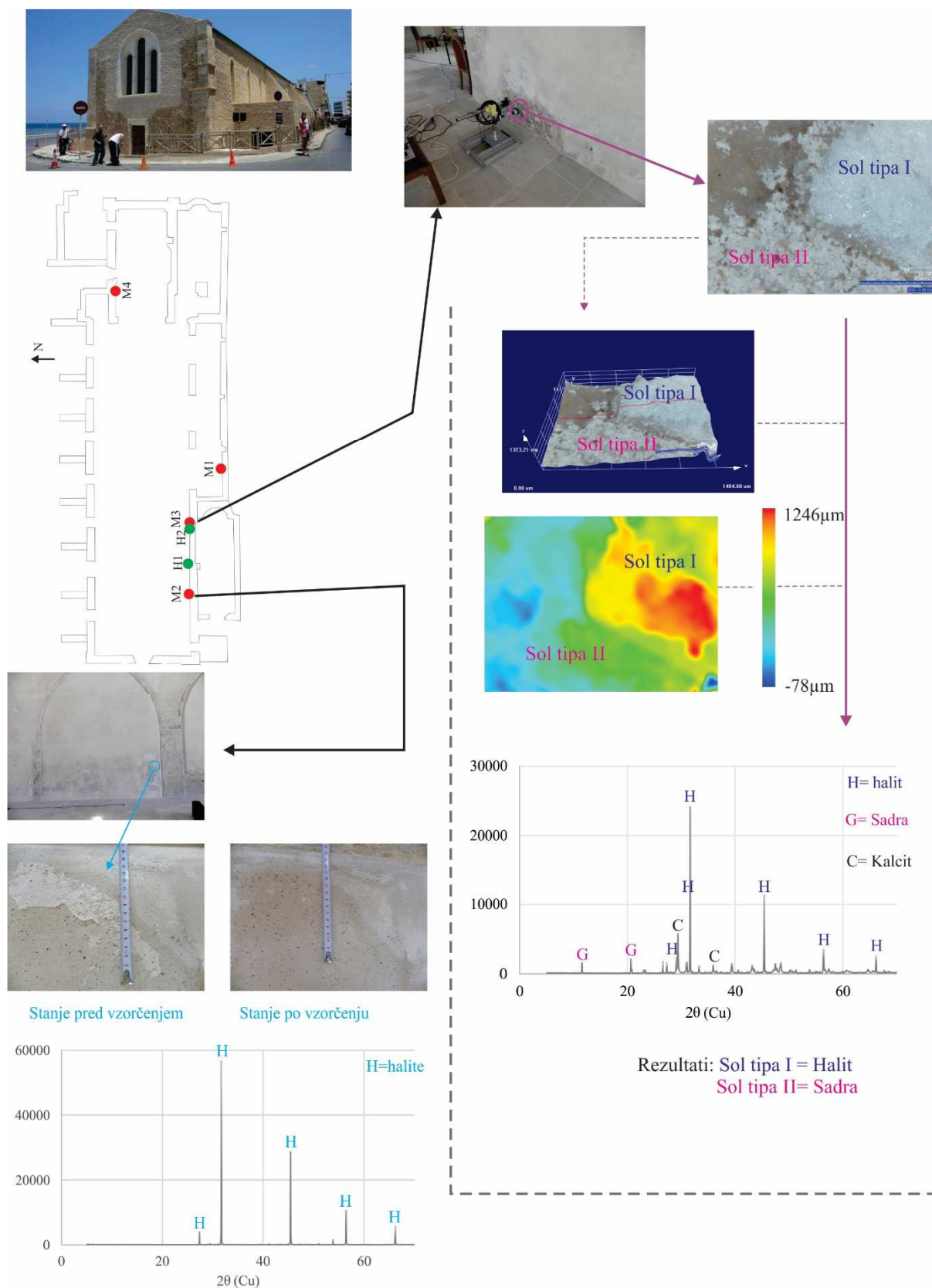


Površina po odstranitvi površinske vode s krpo-
suha površina



Slika 4: Pospeden proces raztapljanja (in situ) depozitov soli v Katedrali s. Petra (Heraklion, Kreta)
Figure 4: Accelerated process of dissolving deposits (onsite) at the Aglios Petros Dominikano
(Heraklion, Crete)

PRILOGA B: PRISTOP K OBJEKTU STAVBNE DEDIŠČINE NA PRIMERU KATEDRALE SV. PETRA (HERAKLION, KRETA)



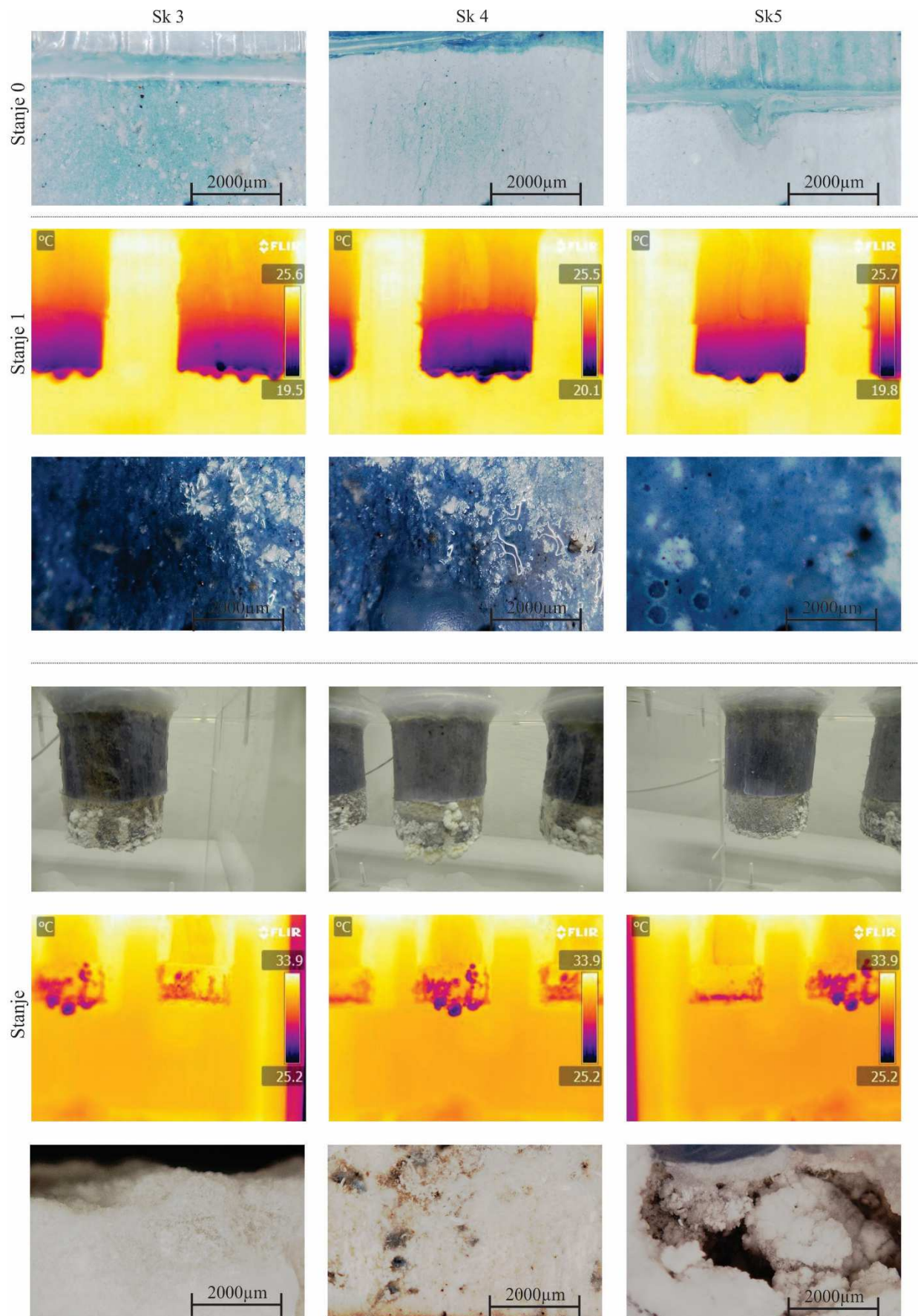
PRILOGA C: POSPEŠEN TEST DELOVANJA SOLI NA SANACIJSKEM OMETU

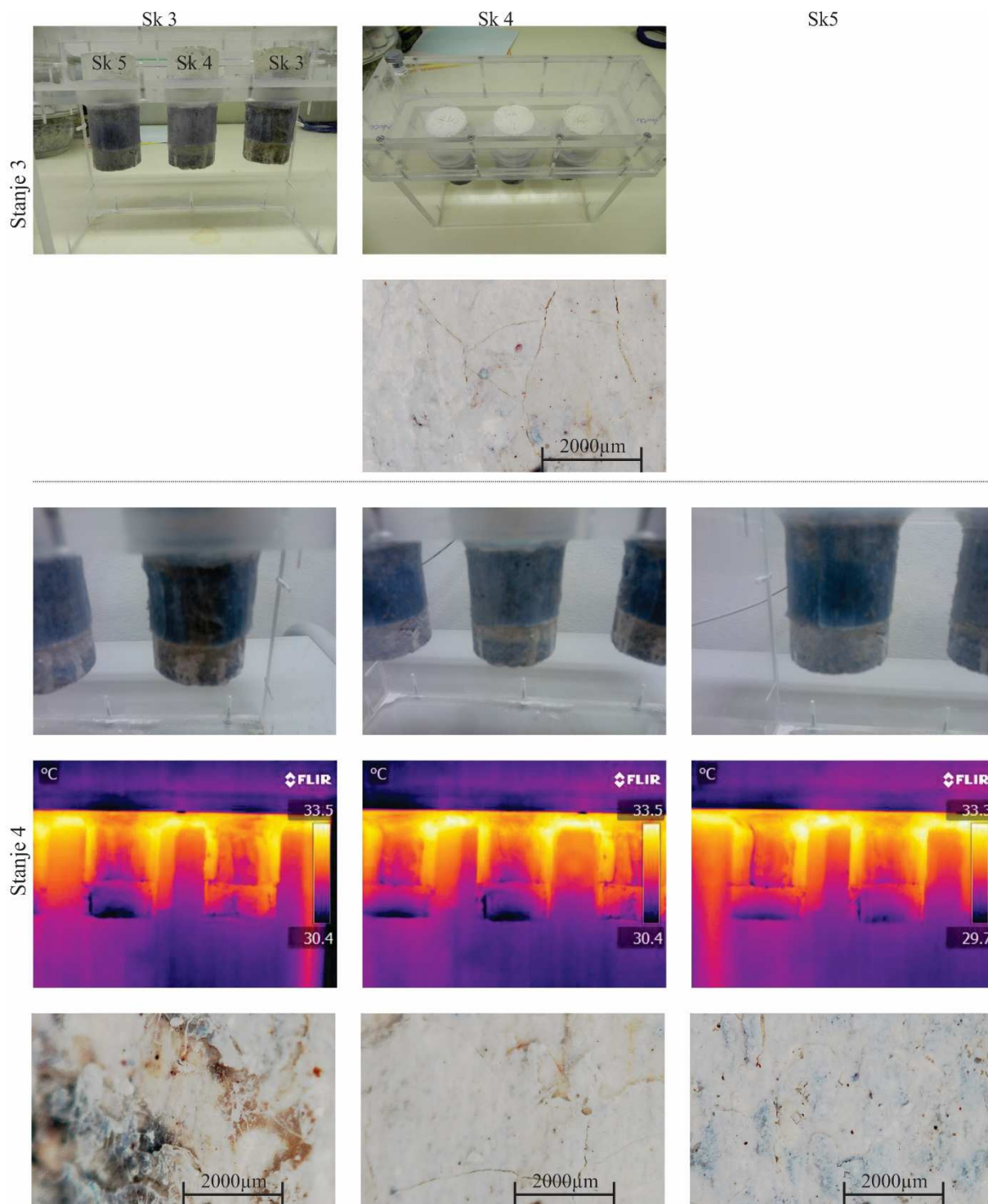


Slika 1: Monitoring pospešenega procesa kristalizacije in raztapljanja depozitov soli na sanacijskem ometu v laboratoriju.

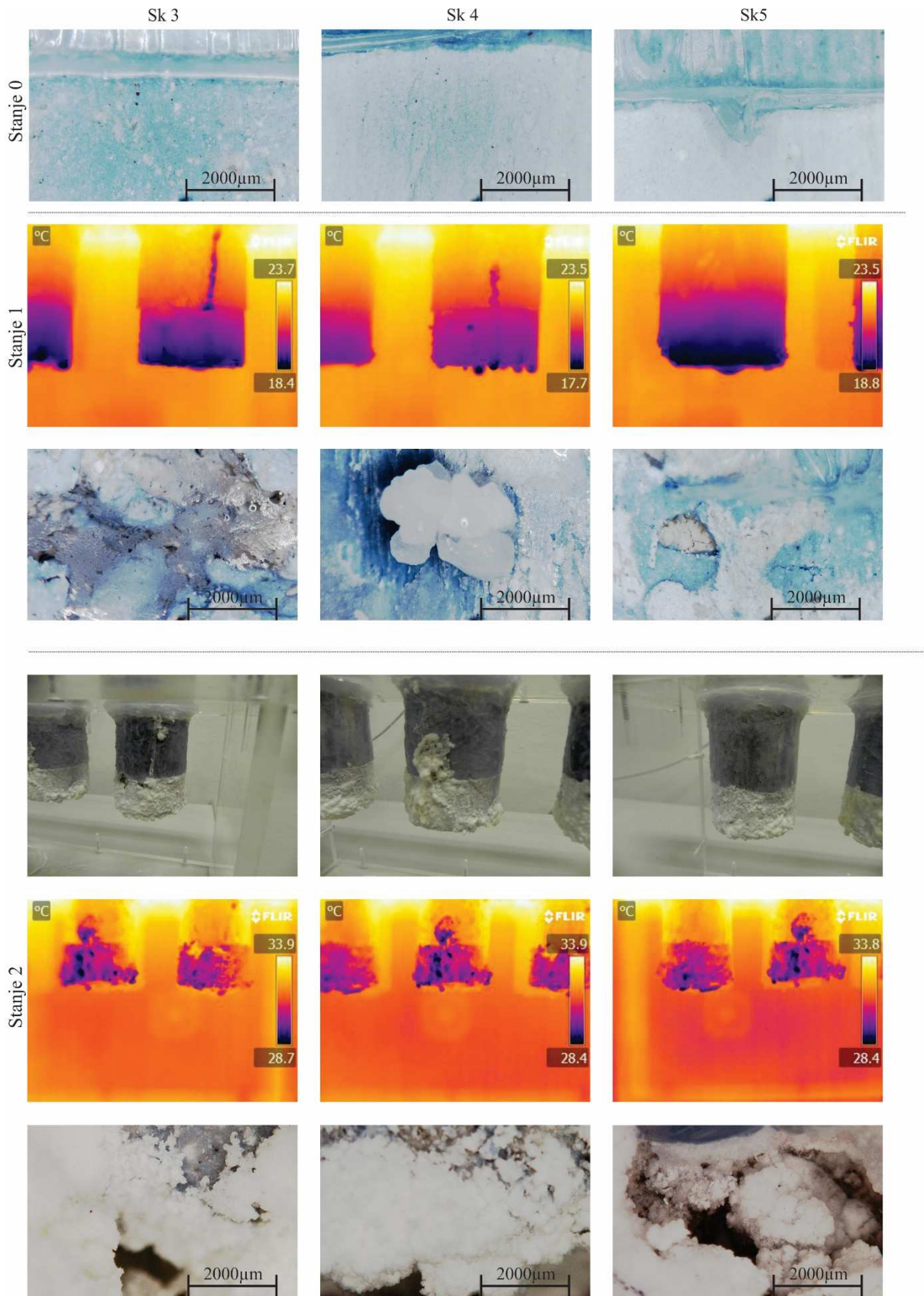
Figure 1: Monitoring of accelerated process of crystallization dissolving salt deposits on remedial plaster

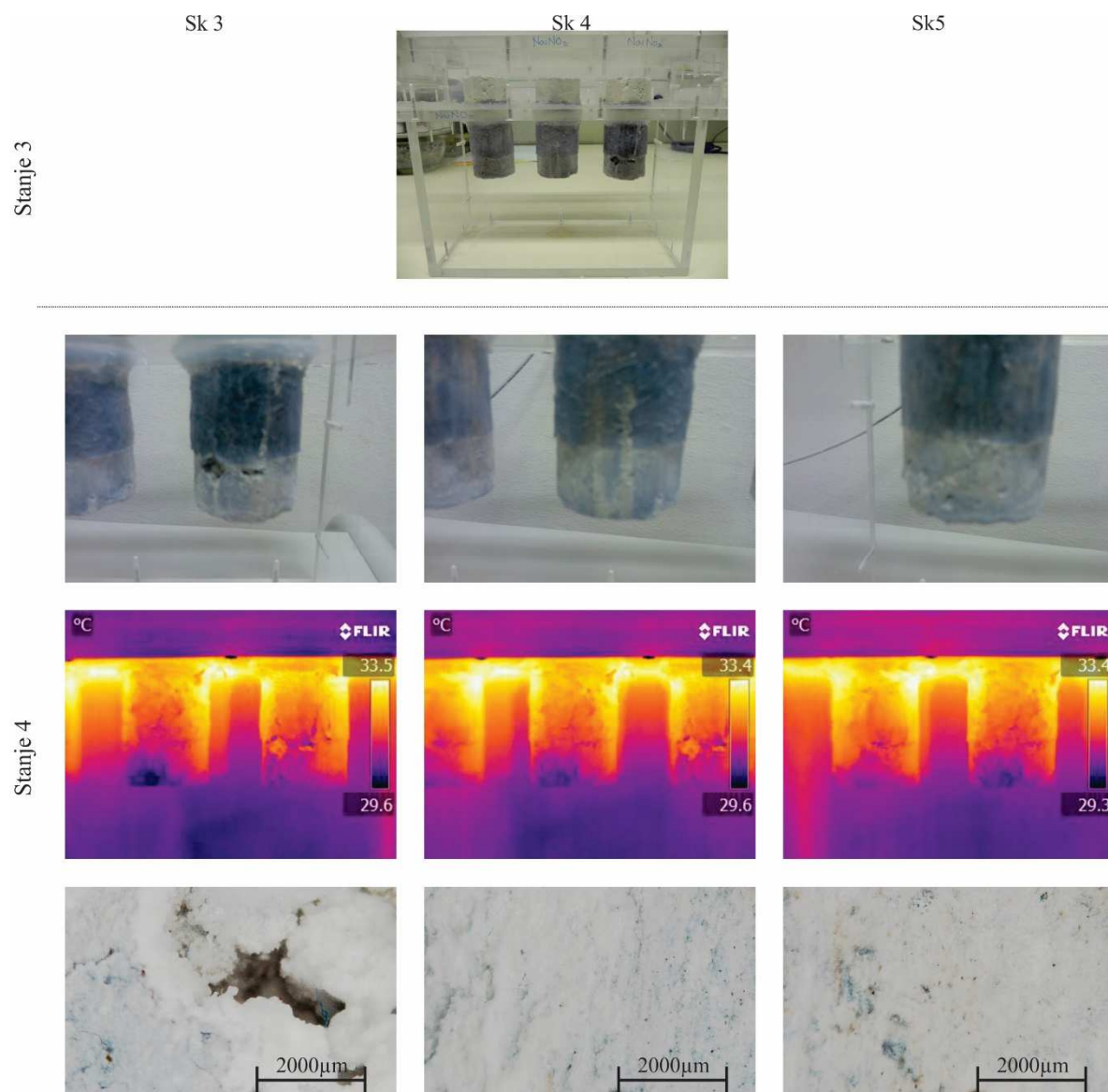
PRILOGA D: DELOVANJE SOLI NA SKLOPIH



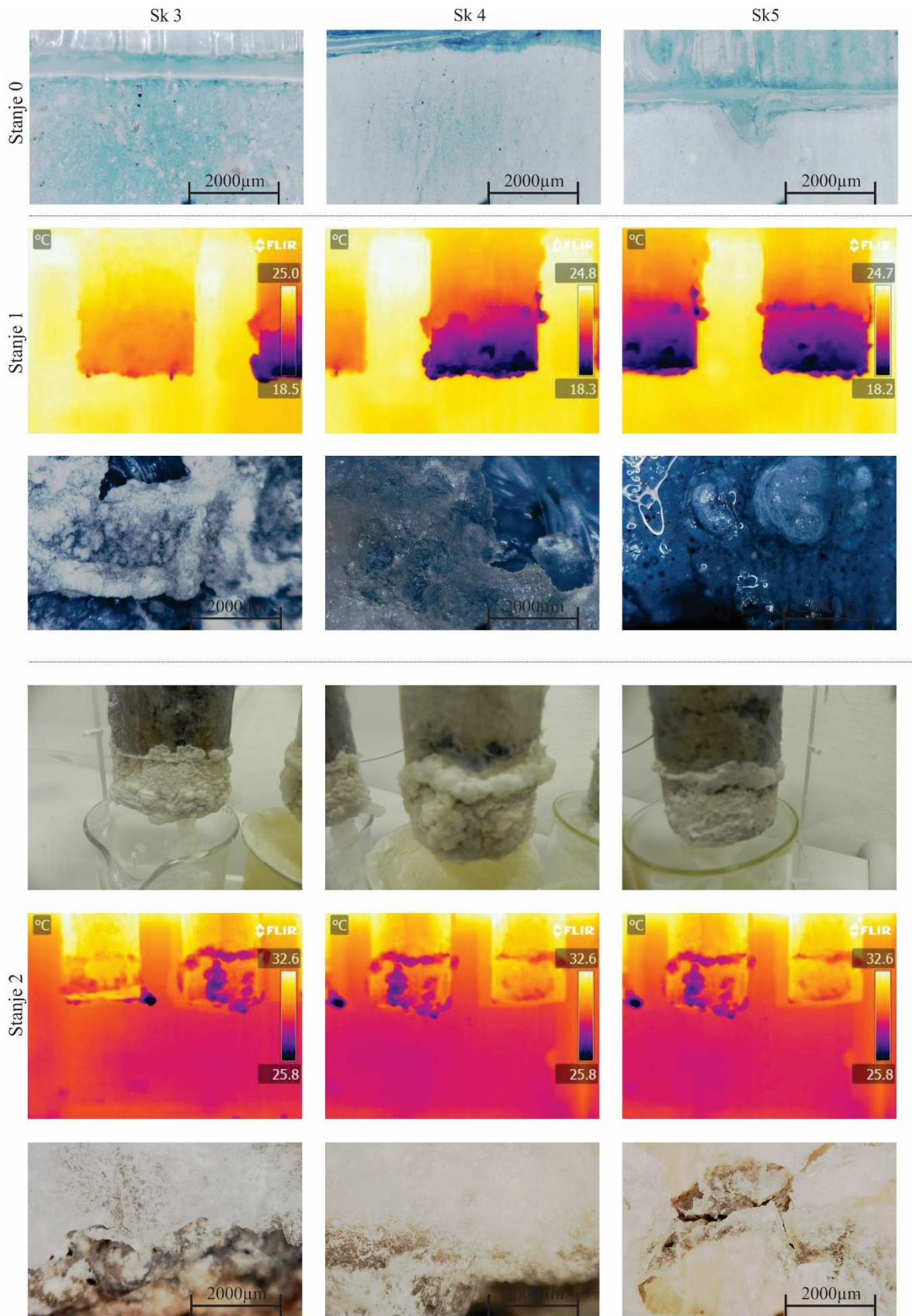


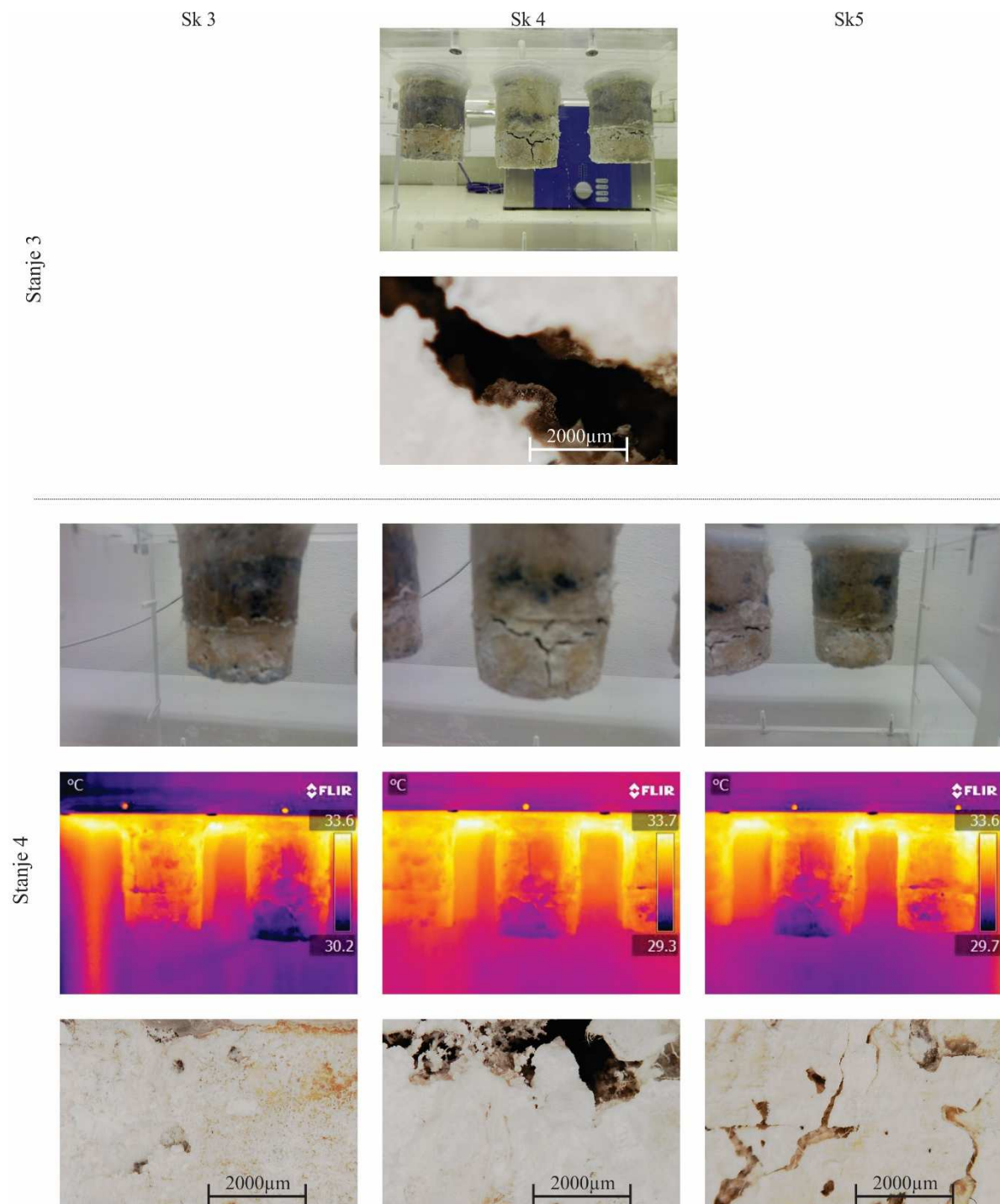
Slika 1: Pospešen test na vzorcih sklopov zaradi delovanja soli NaCl
Figure 1: Accelerated test on samples by the action of NaCl





Slika 2: Pospešen test na vzorcih sklopov zaradi delovanja soli NaNO_3
Figure 2: Accelerated test on samples by the action of NaNO_3





Slika 3: Pospešen test na vzorcih sklopih zaradi delovanja soli Na_2SO_4
Figure 3: Accelerated test on samples by the action of Na_2SO_4