

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/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

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

Vavričuk, A., 2016. Vpliv metakaolina na lastnosti injekcijskih mas na osnovi naravnega hidravličnega apna. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentorica Bokan Bosiljkov, V., somentorica Kramar, S.): 39 str.

<http://drugg.fgg.uni-lj.si/5931/>

Datum arhiviranja: 28-09-2016

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 original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Vavričuk, A., 2016. Vpliv metakaolina na lastnosti injekcijskih mas na osnovi naravnega hidravličnega apna. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Bokan Bosiljkov, V., co-supervisor Kramar, S.): 39 pp.

<http://drugg.fgg.uni-lj.si/5931/>

Archiving Date: 28-09-2016

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

**VISOKOŠOLSKI STROKOVNI
ŠTUDIJSKI PROGRAM PRVE
STOPNJE OPERATIVNO
GRADBENIŠTVO**

Kandidatka:

ANJA VAVRIČUK

**VPLIV METAKAOLINA NA LASTNOSTI
INJEKCIJSKIH MAS NA OSNOVI NARAVNEGA
HIDRAVLICNEGA APNA**

Diplomska naloga št.: 137/OG-MO

**INFLUENCE OF METAKAOLIN ON PROPERTIES OF
INJECTION GROUTS PREPARED BY NATURAL
HYDRAULIC LIME**

Graduation thesis No.: 137/OG-MO

Mentorica:

prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov

Somentorica:

doc. dr. Sabina Kramar

Ljubljana, 22. 09. 2016

STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

Ta stran je namenoma prazna

IZJAVE

Spodaj podpisana študentka Anja Vavričuk, vpisna številka 26109760, avtorica pisnega zaključnega dela študija z naslovom Vpliv metakaolina na lastnosti injekcijskih mas na osnovi naravnega hidravličnega apna

IZJAVLJAM

1. *Obkrožite eno od variant a) ali b)*

a) da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;

b) da je pisno zaključno delo študija rezultat lastnega dela več kandidatov in izpolnjuje pogoje, ki jih Statut UL določa za skupna zaključna dela študija ter je v zahtevanem deležu rezultat mojega samostojnega dela;

2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;

3. da sem pridobila vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označila;

4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnala v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobil/-a soglasje etične komisije;

5. soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;

6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;

7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija.

V: Ljubljani

Datum: 9.9. 2016

Podpis študentke:

Ta stran je namenoma prazna

BIBLIOGRAFIJSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	691.51:666.92(043.2)
Avtor:	Anja Vavričuk
Mentor:	prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov
Somentor:	doc. dr. Sabina Kramar
Naslov:	Vpliv metakaolina na lastnosti injekcijskih mas na osnovi naravnega hidravličnega apna
Tip dokumenta:	diplomska naloga
Obseg in oprema:	39 str., 18 sl., 12 preg., 5 graf., 4.pril.,
Ključne besede:	naravno hidravlično apno, metakaolin, injekcijske mase, hidratacijski produkti, kulturna dediščina

Izвлеček

Sanacija poškodb zidov, ki so posledica staranja materiala in posledičnega zmanjšanja nosilnosti zaradi nepovezanosti gradnikov zidu, se najpogosteje izvaja z sistematičnim injektiranjem. Ta tehnika je ena izmed manj invazivnih in ohranja največ značilnosti prvotnega zidu, kar je še posebej pomembno pri obnovi objektov kulturne dediščine. Ker lahko pogosto uporabljene injekcijske mase na osnovi cementa vodijo v nadaljnjo poškodbo zidov, se v konservatorsko-restavratorski praksi vse bolj uporabljajo injekcijske mase na osnovi apna. Čeprav so apnene mešanice s konservatorskega vidika primernejše, pa so pomanjkljive z vidika utrditve konstrukcijskih elementov. Z namenom, da bi odpravili te pomanjkljivosti, smo mase, ki smo jih analizirali v okviru preiskav, pripravili na osnovi naravnega hidravličnega apna, ki smo ga v masnih deležih 10 %, 20 % in 30 % nadomestili z metakaolinom. V študiji smo uporabili dva različna metakaolina, ki sta se razlikovala predvsem v specifični površini. Preiskave, ki smo jih izvedli na svežih masah pri konstanti pretočnosti in na strjenih masah, so pokazale, da večji delež metakaolina povečuje potrebo po vodi svežih mas ter tlačno trdnost in poroznost pri strjenih masah. Večji delež metakaolina je tudi rahlo povečal vodozadržnost, ni pa imel večjega vpliva na spremembo prostornine in izločanje vode. Pri primerjavi rezultatov glede na uporabo različnih metakaolinov se je za bolj reaktivnega izkazal metakaolin, ki ima večjo specifično površino in manj nereaktivnega mullita. Rezultati kažejo, da kombinacija naravnega hidravličnega apna in metakaolina ustvarja stabilno injekcijsko maso, ki ima potencial doseganja zadovoljivih trdnosti in obdelavnosti ter s tem uporabe v konservatorsko-restavratorski praksi.

Ta stran je namenoma prazna

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC:	691.51:666.92(043.2)
Author:	Anja Vavričuk
Supervisor:	Prof. Violeta Bokan-Bosiljkov, Ph.D.
Cosupervisor:	Assist. Prof. Sabina Kramar, Ph.D.
Title:	Influence of metakaolin on properties of injection grouts prepared by natural hydraulic lime
Document type:	Graduation Thesis – Higher professional studies
Scope and tools:	39 p., 18 fig., 12 tab., 5 graph., 4 ann.,
Keywords:	natural hydraulic lime, metakaolin, injection grouts, hydration products, cultural heritage

Abstract

Masonry degradation caused by aging of the material and consequent reduction in load-bearing capacity due to the lack of connection between masonry elements is commonly repaired by injecting. This technique is one of the less invasive ones and it preserves most of the characteristics of the original masonry, which is especially important in conservation-restoration of cultural heritage. While injection grouts based on cement can result in further degradation of masonry, lime-based grouts have become increasingly used in conservation-restoration practice. Although lime grouts are more compatible with historic materials, they are deficient in terms of consolidation of the structural elements. In order to overcome these shortcomings, different grout mixtures were prepared by mixing natural hydraulic lime and two different types of metakaolin at substitution rates of 10 %, 20 % and 30 % by mass. The test results of grout properties showed that higher metakaolin content increases the water demand of the fresh mixtures as well as compressive strength and porosity of the hardened mixtures. The addition of metakaolin at constant fluidity slightly enhanced water retention, but had no significant impact on volume change and bleeding. When comparing two different metakaolins that were used, higher compressive strengths were measured in the case of the grouts which included the metakaolin with higher surface area and smaller quantity of unreactive mullite. The results show that the combination of natural hydraulic lime and metakaolin generates a stable grout, which has the potential to achieve considerable strengths, the necessary workability as well as use in conservation-restoration practice.

Ta stran je namenoma prazna

ZAHVALA

Za strokovno pomoč in napotke pri pripravi diplomskega dela se iskreno zahvaljujem mentorici prof. dr. Violeti Bokan-Bosiljkov.

Posebna zahvala gre somentorici doc. dr. Sabini Kramar z Zavoda za gradbeništvo Slovenije za izkazano zaupanje, čas in potrpežljivost, predvsem pa strokovno usmerjanje, s katerim me je spodbudila k bolj interdisciplinarni obravnavi tematike.

Zahvaliti se želim tudi Zavodu za gradbeništvo Slovenije, ki mi je omogočil izvajanje preiskav in pridobivanje novih znanj na Oddelku za materiale – Laboratorij za cemente, malte in keramiko, ter vsem zaposlenim iz Laboratorija za cemente, malte in keramiko za pomoč in nasvete pri opravljanju raziskav.

Iskrena hvala tudi staršem, ki so me med študijem vsestransko podpirali, spodbujali in verjeli vame, ter prijateljem, ki so mi stali ob strani in poskrbeli za lep spomin na študentska leta.

Ta stran je namenoma prazna

IZJAVE	III
BIBLIOGRAFIJSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	V
BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	VII
ZAHVALA	IX
1 UVOD	1
1.1 Opredelitev problema	1
1.2 Namen in cilj diplomskega dela.....	2
1.3 Metoda dela.....	2
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Pregled literature	3
2.2 Značilnosti injekcijskih mas.....	4
2.3 Naravno hidravlično apno	4
2.3.1 Karbonatizacija	6
2.3.2 Hidratacija	6
2.4 Metakaolin	8
2.4.1 Pucolanska reakcija.....	9
3 EKSPERIMENTALNI DEL	10
3.1 Materiali.....	10
3.1.1 Sestava injekcijskih mas.....	10
3.1.2 Postopek mešanja	11
3.1.3 Nega.....	12
3.2 Uporabljene metode preiskav	12
3.2.1 Rentgenska fluorescenčna analiza	12
3.2.2 Specifična površina delcev	13
3.2.3 Pretočnost	13
3.2.4 Izločanje vode.....	14
3.2.5 Vodozadržnost.....	14
3.2.6 Sprememba prostornine	15
3.2.7 Upogibna in tlačna trdnost	16
3.2.8 Živosrebrova porozimetrija.....	18
3.2.9 Spektroskopija FTIR	18
3.2.10 Rentgenska praškovna difrakcija	19

4	REZULTATI.....	20
4.1	Karakterizacija vhodnih materialov.....	20
4.2	Lastnosti svežih injekcijskih mas.....	21
4.2.1	Pretočnost	21
4.2.2	Vodozadržnost.....	21
4.2.3	Izločanje vode.....	22
4.2.4	Sprememba prostornine	23
4.3	Lastnosti strjenih injekcijskih mas	23
4.3.1	Upogibna in tlačna trdnost	23
4.3.2	Poroznost in porazdelitev por.....	26
4.3.3	Spektroskopija FTIR	28
4.3.4	Rentgenska praškovna difrakcija	30
5	DISKUSIJA	33
6	ZAKLJUČEK.....	34
	VIRI	36

KAZALO SLIK

Slika 1: Izločanje soli na površini stenske poslikave po injektiranju zidov s cementno injekcijsko maso.....	1
Slika 2: Proces žganja in vezanja NHL (St. Astier, 2016).....	5
Slika 3: Prikaz hidratacije glavnih komponent klinkerja običajnih portlandskih cementov (Neville in Brooks, 1987: str. 14).....	6
Slika 4: Prirast trdnosti čistih komponent klinkerja običajnih portlandskih cementov (Bogue, 1955, cit. po Neville in Brooks, 1987: str. 15).....	7
Slika 5: Naravno hidravlično apno NHL 3,5.....	10
Slika 6: Metakaolin MK1 (levo) in metakaolin MK2 (desno).....	10
Slika 7: Mešanje injekcijske mase.....	11
Slika 8: Za preiskave izbrana nega vzorcev injekcijskih mas v kalupu (levo) in po razkalupljanju (desno).....	12
Slika 9: Izvajanje meritve pretočnosti pripravljenih injekcijskih mas.....	13
Slika 10: Meritev izločanja vode iz pripravljenih injekcijskih mas.....	14
Slika 11: Določanje vodozadržnosti pripravljenih injekcijskih mas.....	15
Slika 12: Merjenje globine injekcijske mase v pločevinkah.....	16
Slika 13: Zasnova (levo) in izvedba preizkusa upogibne trdnosti (desno).....	17
Slika 14: Shema (levo) in izvedba tlačnega preizkusa (desno).....	17
Slika 15: Izločanje vode pri injekcijski masi.....	23
Slika 16: Spekter FTIR injekcijske mase NHL po 28 dneh.....	29
Slika 17: Spektri FTIR prikazujejo rast intenzitete trakov 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} vzorcev z MK1 (A1–A3), ki nakazujeta nastajanje hidratacijskih produktov.....	29
Slika 18: Spektri FTIR prikazujejo rast intenzitete trakov 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} vzorcev z MK2 (B1–B3), ki nakazujeta nastajanje hidratacijskih produktov.....	30

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vrste naravnega hidravličnega apna (SIST EN 459-1:2010).....	6
Preglednica 2: Sestava injekcijskih mas v masnih deležih (%) in njihova v/v razmerja	11
Preglednica 3: Pogoji nege preizkušancev mase A3 in njihova dosežena tlačna trdnost	12
Preglednica 4: Kemijska sestava vhodnih materialov	20
Preglednica 5: Specifična površina vhodnih materialov po metodi BET	20
Preglednica 6: Prisotnost posameznih mineralnih faz v vhodnih materialov	20
Preglednica 7: Pretočnosti pripravljenih injekcijskih mas.....	21
Preglednica 8: Sprememba prostornine pripravljenih injekcijskih mas.....	23
Preglednica 9: Upogibne trdnosti preizkušancev po 28, 56 in 90 dneh.....	24
Preglednica 10: Tlačne trdnosti preizkušancev po 28, 56 in 90 dneh	24
Preglednica 11: Rezultati preiskav preizkušancev z živosrebrovo porozimetrijo.....	26
Preglednica 12: Prisotnost posameznih mineralnih faz v injekcijskih masah po 28, 56 in 90 dneh.....	31

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Vodozadržnost in relativna izguba vode preiskanih injekcijskih mas	22
Grafikon 2: Tlačna trdnost preizkušancev A po 28, 56, in 90 dneh.....	25
Grafikon 3: Tlačna trdnost preizkušancev B po 28, 56, in 90 dneh.....	25
Grafikon 4: Porazdelitev velikosti por injekcijskih mas skupine A (glede na vtisnjen volumen)	27
Grafikon 5: Porazdelitev velikosti por injekcijskih mas skupine B (glede na vtisnjen volumen)	27

Ta stran je namenoma prazna

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AFm	hidratizirane trisubstituirane kalcijeve aluminofेरitne faze
AFt	hidratizirane monosubstituirane kalcijeve aluminofेरitne faze
Al ₂ O ₃	aluminijev oksid
ASR	alkalno-silikatna reakcija
BET	specifična površina, določena po Brunnauerju, Emmetu in Tellerju
C-A-H	kalcijevi aluminat hidrati
C-A-S-H	kalcijevi aluminat silikat hidrati
C-S-H	kalcijevi silikat hidrati
C ₂ S	kalcijev disilikat, belit
C ₃ A	trikalcijev aluminat
C ₃ S	kalcijev trisilikat, alit
CaO	kalcijev oksid, živo apno
CC	kalcijev karbonat – CaCO ₃ oz. kalcit
CH	kalcijev hidroksid – Ca(OH) ₂ oz. portlandit
Fe ₂ O ₃	diželezov trioksid, hematit
FL	formulirano apno
FTIR	infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
Hc	hemikarboaluminat – C ₄ A \bar{C} ₃ H ₃₂
Hg	živo srebro
HL	hidravlično apno
Hy	hidrokalumit – C ₄ AH ₁₃ oz. OH-AFm
M	mullit
Mc	monokarboaluminat – C ₄ A \bar{C} H ₁₁
MgO	magnezijev oksid
MK1	metakaolin Metaver M
MK2	metakaolin Metaver N
Na ₂ O	natrijev oksid
NHL	naravno hidravlično apno
Q	silicijev dioksid – SiO ₂ oz. kremen
TiO ₂	titanijev dioksid
v/v	vodovezivno razmerje
XRD	rentgenska praškovna difrakcija
XRF	rentgenska fluorescenčna spektrometrija

Ta stran je namenoma prazna

1 UVOD

1.1 Opredelitev problema

Obnova poškodovanih oz. oslabiljenih zidanih konstrukcij v osnovi stremi k izboljšanju mehanskih lastnosti zidu, ki bodo zagotavljale stabilnost, nosilnost ter varno rabo objekta. Kadar gre za obnovo zgodovinskih zidanih konstrukcij, pa se zaradi ohranjanja stavbne kulturne dediščine zahteva interdisciplinarni pristop, pri katerem je treba poleg gradbene stroke upoštevati tudi konservatorsko-restavratorsko, še posebej če gre za stavbe, ki so razglašene za spomenike državnega ali lokalnega pomena. Poleg zagotavljanja stabilnosti in nosilnosti je pomembno tudi, da so posegi čim manj invazivni in v največji možni meri ohranjajo avtentičnost konstrukcije. Med številnimi tehnikami, ki se sicer uporabljajo pri utrditvi zidov, se pri zidanih objektih kulturne dediščine zelo pogosto uporablja metoda injektiranja, saj omogoča utrditev zidu brez vidnejših sprememb na konstrukciji ter ohranja prvotne gradnike zidu.

V praksi se pri tej metodi še vedno uporabljajo predvsem cementne injekcijske mase, ki pa ne izpolnjujejo zahtev po kompatibilnosti uporabljenih materialov s prvotnimi materiali. Uporaba cementnih mas v konservatorsko-restavratorske namene ni primerna zaradi velike trdnosti in togosti, ki jih cementne mase dosegajo, krčenja in pojava razpok v času strjevanja ter izločanja soli. Slednje lahko povzroči hude poškodbe zidu in izgubo zgodovinsko pomembnega materiala (Banfill in sod., 2014). V primeru, da je objekt obogaten s stenskimi poslikavami, pa soli, ki kristalizirajo na poslikani površini ali tik pod njo, lahko povzročijo upraševanje pigmentov, luščenje in odpadanje barvne plasti, v določenih primerih pa tudi historičnega ometa, vse do samega nosilca (slika 1).



Slika 1: Izločanje soli na površini stenske poslikave po injektiranju zidov s cementno injekcijsko maso

Zaradi omenjenih negativnih učinkov se v konservatorsko-restavratorski praksi vse bolj uporabljajo injekcijske mase na osnovi apna, ki so veliko bolj kompatibilne z osnovnim materialom. Zavedanje o pomembnosti uporabe kompatibilnih materialov pri obnovi objektov kulturne dediščine je tako ponovno postavilo v ospredje uporabo injekcijskih mas na osnovi apna, ki se je v zgodovini, v kombinaciji s pucolani ali brez njih, uporabljalo kot glavno vezivo, vse dokler ni v širšo rabo prišel cement. Z vidika kompatibilnosti so tako pri obnovi primernejše

injekcijske mase na osnovi apna, čeprav je njihova pomanjkljivost doseganje mehanskih lastnosti, ki so potrebne za boljšo utrditev zidu. V primerjavi s cementnimi masami apnene mase počasneje vežejo in strjujejo, se bolj krčijo in dosežajo nižje stopnje trdnosti.

Pomanjkljivosti apnenih injekcijskih mas je mogoče izboljšati ne le z dodajanjem cementa, pač pa tudi z dodajanjem pucolanov. Ti so se v kombinaciji z apnom uporabljali za izboljšanje trdnosti, obstojnosti ter odpornosti na vlago že v antičnih časih. Apnenim maltam so takrat v ta namen dodajali material vulkanskega izvora in zdrobljeno keramiko (Nežerka in sod., 2014).

1.2 Namen in cilj diplomskega dela

Pri utrditvi zidu z metodo injektiranja je za doseg optimalnih rezultatov poleg same izvedbe postopka zelo pomembna tudi izbira ustrezne injekcijske mase. Za objekte kulturne dediščine oz. njihove zidove je še posebej pomembno, da so te mase kompatibilne s prvotno uporabljenimi vezivi oz. maltami. V okviru diplomskega dela smo tako pripravili injekcijske mase na osnovi NHL (naravnega hidravličnega apna), pri čemer smo ugotavljali vpliv dveh različnih metakaolinov v različnih masnih deležih. Ker se pri injektiranju z apnenimi masami srečujemo s problemom počasnega strjevanja mase v notranjosti zidu, smo mase pripravili s hidravličnim apnom, z dodajanjem metakaolina pa smo poskušali izboljšati predvsem njihove mehanske lastnosti.

Osnovni namen diplomske naloge je bil oceniti vpliv metakaolina na lastnosti injekcijskih mas, pripravljenih z NHL, ter določiti količino metakaolina, ki jo je smotrno dodajati v tovrstnih masah.

1.3 Metoda dela

Vpliv metakaolina na injekcijske mase na osnovi NHL smo določali tako, da smo z njim nadomestili NHL v treh različnih masnih deležih, in sicer 10 %, 20 % in 30 %, pri tem pa smo za primerjavo uporabili tudi dva različna metakaolina. Pred pripravo mas smo vhodne materiale analizirali z metodama rentgenske fluorescenčne spektroskopije (XRF) in plinske sorpcije (BET), s katerima smo določili kemijsko sestavo in specifično površino vhodnih materialov. Pri analizi lastnosti injekcijskih mas v svežem stanju smo v skladu s standardom SIST EN 445:1996 določali pretočnost, izločanje vode ter spremembo prostornine, vodozadržnost pa smo določili v skladu s standardom prEN 1015-8:1999. Poročnost smo merili z živosrebrovo porozimetrijo, tlačno in upogibno trdnost pa smo po 28, 56 in 90 dneh ugotavljali po postopku, opisanem v standardu SIST EN 1015-11:1999. Vzoredno smo vzorce analizirali še z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR) ter rentgensko praškovo difrakcijsko analizo (XRD), da smo določili mineralno sestavo oz. spremljali nastajanje posameznih mineralnih faz.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Pregled literature

Izboljšanje mehanskih lastnosti zidov z metodo injektiranja je bilo že predmet številnih raziskav, mnogi avtorji pa so ugotavljali tudi, kako na to vplivajo različne vrste injekcijskih mas in njihove lastnosti.

Tomažević in sodelavci (1989) so pri preiskovanju potresne odpornosti zidov, injektiranih s cementnimi masami, ugotovili, da je s tem postopkom mogoče bistveno izboljšati potresno odpornost zidov, pri čemer tlačna trdnost injekcijske mase na utrditev nima večjega vpliva. Različne tlačne trdnosti uporabljenih injekcijskih mas namreč niso bistveno vplivale na potresno odpornost zidov, je pa injektiranje povečalo povezanost posameznih gradnikov in tako aktiviralo celotno možno nosilnost osnovnega zidu. Za doseganje dobre povezave oz. sprijemne trdnosti tlačna trdnost ni tako pomembna, kljub temu pa je spodnja meja pogojena s trdnostjo osnovnega veziva. Da tlačna trdnost ni ključnega pomena za izboljšavo mehanskih lastnosti zidu ter da so za to primerne tudi kombinirane injekcijske mase in mase na osnovi NHL, navaja tudi Vintzileou-a (2007). Injekcijske mase na osnovi apna je v svoji doktorski disertaciji obravnaval tudi Uranjek (2011), pred tem pa je v okviru svojega magistrskega dela (Uranjek, 2008) natančneje opredelil tudi kriterije za injekcijske mase v suhem (praškastem), svežem in strjenem stanju.

Pri raziskovanju vpliva metakaolina na lastnosti malt oz. injekcijskih mas, namenjenih za obnovo zgodovinskih zidanih konstrukcij, so metakaolin najpogosteje dodajali zračnemu (hidratiziranemu) apnu. Pri proučevanju malt, pripravljenih na osnovi zračnega apna, sta Pavlík in Užáková (2016) potrdila, da metakaolin pozitivno vpliva na mehanske lastnosti tovrstnih malt, Nežerka in sodelavci (2014) so ga v primerjavi z dodajanjem frakcije zdrobljene keramike opredelili kot bolj učinkovitega, de Azeredo, Struble in Carnerio (2014) pa so pokazali, da dobre rezultate dosegajo tudi apnene paste z dodanim metakaolinom, pridobljenim iz odpadnega kaolina.

Dejavnike, ki vplivajo na mehanske lastnosti malt, pripravljenih z NHL, so v svojem delu natančneje navedli Lanas in sodelavci (2004). Opredelili so tri procese (faze), ki pripomorejo k njihovi končni trdnosti, in ugotovili, da so imeli vzorci z večjim deležem veziva večjo poroznost in trdnost. Grilo in sodelavci (2014) so malte na osnovi NHL proučevali tudi v kombinaciji z metakaolinom. V svojem delu so opisali, kako se te mase obnašajo pri različnih negah, pri čemer so NHL nadomestili v masnih deležih 10 %, 20 % in 30 %. Rezultati so pokazali, da je prisotnost metakaolina izboljšala trdnost pripravljenih malt, boljše rezultate pa so dosegle malte, ki so bile negovane na vlagi. Po 90 dneh je bilo pri maltah opaziti rahel padec tlačne trdnosti, ki jo pripisujejo nestabilnosti novonastalih hidratacijskih produktov.

2.2 Značilnosti injekcijskih mas

Kadar je zid izpostavljen izredni obtežbi (potres) ali pa pride do oslabitev oz. propadanja vezivnega materiala, se zaradi pojava razpok, razslojevanja in slabše povezanosti med posameznimi gradniki zidu močno zmanjša njegova nosilnost. Tovrstne poškodbe zidu lahko uspešno saniramo z metodo injektiranja. Po tej metodi v zid s pomočjo posebne naprave vtisnemo injekcijsko maso, ki zapolni razpoke in votline. Masa se strdi in med seboj poveže posamezne gradnike oz. sloje zidu ter na ta način izboljša njegovo tlačno in natezno trdnost ter duktilnost (Bergant in Dolinšek, 2006). Pri injektiranju je treba paziti, da tlak pri tem ne poškoduje zidu (Stock, 2008).

Masa, ki se uporablja pri tej metodi, je suspenzija veziva in tekočega medija (vode), s katerim zapolnimo, homogeniziramo in konsolidiramo porozen oz. nekoherenten sklop ter tako izboljšamo njegove mehanske lastnosti (Bras in sod., 2013). Za vezivo se navadno uporabljajo mineralna veziva, kot so različne vrste cementa oz. apna, temu pa lahko dodajmo tudi razna polnila in dodatke, s katerimi izboljšamo lastnosti injekcijskih mas ter pripomoremo k njihovi bolj ekonomični pripravi (Uranjek, 2008).

Da z injektiranjem dosežemo kar se da optimalne rezultate, mora pripravljena masa ustrezati naslednjim kriterijem (Tomažević in sod., 1989):

- masa mora biti dovolj tekoča, da lahko pri nizkih tlakih injektiranja zapolni minimalne razpoke,
- stabilna mora ostati do začetka vezanja,
- vezanje ne sme ovirati injektiranja, med samim vezanjem pa ne sme priti do krčenja,
- po končanem vezanju in strjevanju morajo biti mehanske lastnosti vsaj tolikšne kot mehanske lastnosti obstoječe malte,
- doseči mora dovolj veliko sprijemno trdnost na kontaktnih površinah, tako v suhih kot v vlažnih pogojih.

V primeru injektiranja zidov objektov kulturne dediščine pa moramo poleg že navedenih kriterijev biti še posebej pozorni, da masa ne vsebuje topnih soli oz. je količina teh minimalna, ter da med komponentami zidu in maso ne pride do nezaželenih kemičnih reakcij (Tomažević in sod., 1989).

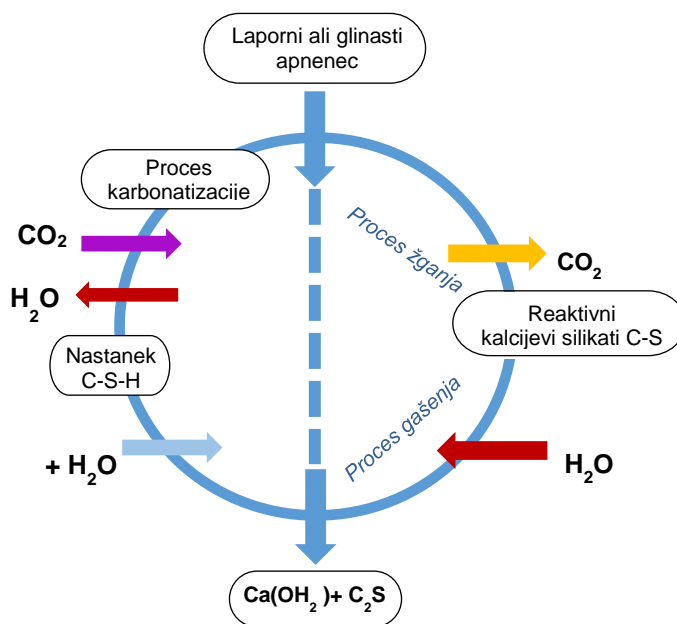
2.3 Naravno hidravlično apno

Apno je mineralno vezivo, ki se pridobiva z žganjem apnenca. Zaradi razlike v sestavi osnovne surovine, vsebnosti raznih primesi in različnih temperatur žganja se lahko karakteristike končnega produkta precej razlikujejo (Young, 2008). V osnovi ločimo zračno in hidravlično apno, glavna razlika med njima pa je v načinu vezanja. Zračno apno potrebuje za vezanje (karbonatizacijo) CO_2 iz zraka, hidravlično apno pa ima sposobnost vezanja tudi v njegovi odsotnosti. Hidravlično apno tako veže ob stiku z vodo (hidratacija) in ob prisotnosti CO_2 (karbonatizacija) (SIST EN 459-1:2010; Young, 2008). Malte, pripravljene s hidravličnim apnom, imajo v primerjavi z maltami z zračnim apnom manjšo paroprepustnost in poroznost, večjo tlačno in upogibno trdnost in so bolj odporne proti pojavu soli. Kljub temu da vežejo v stiku z vodo, pa lahko zaradi karbonatizacije pridobivajo trdnost še nekaj let (Young, 2008).

Hidravlično komponento apna dobimo z dodajanjem raznih primesi hidratiziranemu apnu, lahko pa je zgolj rezultat žganja apnenca s specifično kemijsko sestavo (Válek in sod., 2014). Evropski standard SIST EN 459-1:2010 deli hidravlično apno v tri skupine:

- **hidravlično apno (HL)** lahko poleg apna vsebuje cement, žlindro in elektrofiltrski pepel,
- **formulirano apno (FL)** sestavlja predvsem hidratizirano apno (lahko tudi NHL) z dodatki hidravličnega ali pucolanskega materiala,
- **naravno hidravlično apno (NHL)** ne vsebuje nikakršnih dodatkov.

Izraz »naravno« pomeni, da NHL ne vsebuje kasneje dodanih primesi ter da je hidravlična komponenta apna izključno rezultat žganja lapornega ali glinastega apnenca. Zaradi glin, ki jo lahko vsebuje apnenec, pri žganju poleg procesa dekalcinacije nastajajo tudi kalcijevi silikati, ki dajejo apnu hidravlično komponento (slika 2) (Allen in sod., 2003). Poleg silikatov vsebuje NHL tudi aluminate, lahko pa so prisotni tudi železovi oksidi (Young, 2008). Ker so temperature žganja apnenca (običajno med 900 °C in 1250 °C) nižje od temperature sintranja, se kalcijevi silikati po večini ohranijo v obliki belita (C_2S), alita (C_3S), ki se sicer oblikuje pri temperaturah okrog 1450 °C, pa je prisoten le v sledih (Allen in sod., 2003). Morebitna prisotnost C_3S v NHL je mogoča pri lokalnem pregrevanju pri žganju lapornega ali glinastega apnenca (Lanas in sod., 2004).



Slika 2: Proces žganja in vezanja NHL (St. Astier, 2016)

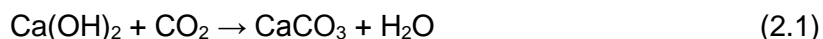
Glede na količino portlandita (CH, kalcijevega hidroksida – $Ca(OH)_2$), ki ga vsebuje NHL, in tlačne trdnosti, ki jih dosega po 28 dneh, se NHL po standardu SIST EN 459-1:2010 deli v tri skupine: NHL 2, NHL 3,5 in NHL 5 (preglednica 1).

Preglednica 1: Vrste naravnega hidravličnega apna (SIST EN 459-1:2010)

Naravno hidravlično apno	Tlačna trdnost po 28 dneh (N/mm ²)	Prosti Ca(OH) ₂ (% mase)
NHL 2	≥ 2 do ≤ 7	≥ 35
NHL 3,5	≥ 3,5 do ≤ 10	≥ 25
NHL 5	≥ 5 do ≤ 15	≥ 15

2.3.1 Karbonatizacija

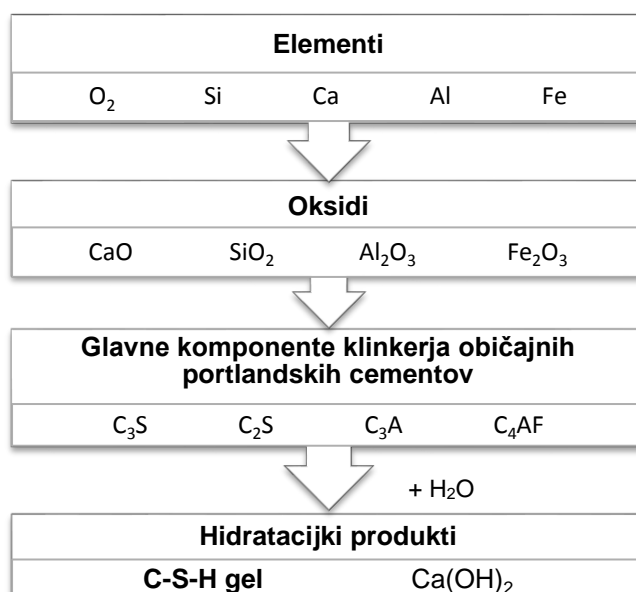
Kemijski proces, ki poteka ob strjevanju zračnega apna, imenujemo karbonatizacija. Karbonatizacija hidratov v stiku s CO₂ iz zraka in pri hkratnem izločanju vode ponovno tvori kalcit (CC, kalcijev karbonat – CaCO₃), ki pripomore k trdnosti in trajnosti malt oz. past, ki vsebujejo gradbeno apno (zato ime zračno apno) (SIST EN 459-1:2010).



Pri pretvorbi portlandita v kalcit se njegov volumen poveča za 10 %. S tem se poveča kompaktnost površine, obenem pa se zmanjša poroznost površinskega sloja, kar omejuje prehod CO₂ v globino in upočasnjuje napredovanje karbonatizacije. Proces karbonatizacije je tako najbolj intenziven na površini materiala, z globino pa precej oslabi (Kikelj, 2006).

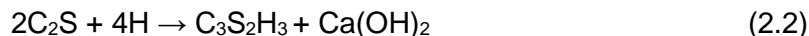
2.3.2 Hidratacija

Hidratacija je proces vezanja mineralov (npr. pri cementu klinkerjevih mineralov) in vode (slika 3). Ob prisotnosti vode silikati in aluminati klinkerja oblikujejo hidratacijske produkte, ki ustvarijo hidratizirano pasto (Neville, Brooks, 1987), ta pa s časom in nadaljnjo hidratacijo pridobiva trdnost (Winter, 2012).

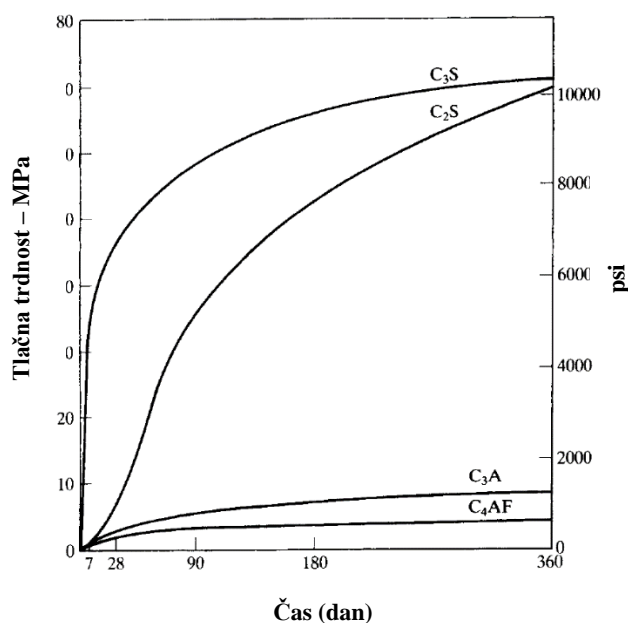


Slika 3: Prikaz hidratacije glavnih komponent klinkerja običajnih portlandskih cementov (Neville in Brooks, 1987: str. 14)

Kalcijeva slikata C_3S in C_2S sta najpomembnejši fazi cementnega klinkerja oz. klinkerjeva minerala, ki pripomoreta k trdnosti hidratizirane cementne paste. Ker je C_2S prisoten tudi v NHL, ob prisotnosti vode prav tako prihaja do procesa hidratacije. V nasprotju s cementom pri hidrataciji NHL poteka predvsem hidratacija C_2S (glej 2.2), izjemoma pa tudi hidratacija C_3S (glej 2.3). Rezultat hidratacije je v obeh primerih nastanek C-S-H (kalcijevih silikat hidratov) ter portlandita.



Obe komponenti za hidratacijo potrebujeta približno enako količino vode, kljub temu pa nastane pri C_3S skoraj dvakrat več portlandita kot pri C_2S . C_3S v primerjavi s C_2S tudi hitreje hidratizira in tako najbolj prispeva k prirastu trdnosti do 28. dne. C_2S prispeva k pridobivanju trdnosti pri večji starosti cementne matrice (slika 4). Po enem letu je prispevek omenjenih komponent k prirastu trdnosti hidratizirane paste približno enak (Neville in Brooks, 1987).



Slika 4: Prirast trdnosti čistih komponent klinkerja običajnih portlandskih cementov (Bogue, 1955, cit. po Neville in Brooks, 1987: str. 15)

Poleg C-S-H in portlandita lahko pri hidrataciji nastanejo še drugi hidratacijski produkti. To so t. i. AFt in AFm faze (hidratizirane trisulfatne in monosulfatne faze). Med AFt faze uvrščamo etringit (Ett – $C_6A\bar{S}_3H_{32}$), ki nastaja pri reakciji aluminatnih faz z raztopljenim kalcijevim sulfatom. Etringit okrog kristalov aluminatnih faz oblikuje ovoj in nekoliko upočasni njihovo hidratacijo, ima pa tudi pomembno vlogo pri vezavi mineralnih veziv (Winter, 2012).

Druga skupina hidratacijskih produktov pa so AFm faze, med katerimi so najbolj pomembni monosulfoaluminat (Ms – $C_4A\bar{S}H_{12}$), monokarboaluminat (Mc – $C_4A\bar{C}H_{11}$), hemikarboaluminat (Hc – $C_4A\bar{C}_3H_{32}$) ter hidrokalumit (Hy – C_4AH_{13} oz. OH-AFm). Njihov nastanek je odvisen

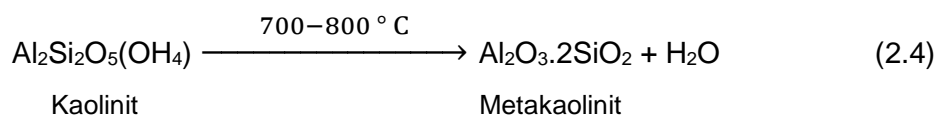
predvsem od razmerja med prostimi aluminati in sulfati ter od prisotnosti drugih razpoložljivih ionov, predvsem karbonatov (Winter, 2012).

2.4 Metakaolin

Metakaolin je pucolanski material, ki se poleg elektrofiltrskega pepela, mikrosilike, granulirane plavžne žilindre in pepela riževih luščin vse bolj uporablja kot mineralni dodatek cementom in betonom (Siddique in Khan 2011). V skladu s standardom SIST EN 197-1:2011 ga lahko uvrstimo v skupino naravnih kalciniranih pucolanov (oznaka Q). V to skupino uvrščamo material vulkanskega izvora, gline, skrilavce ali sedimentne kamnine, ki postanejo pucolansko aktivni s termično obdelavo. V zadnjih treh desetletjih se je močno razširil, predvsem kot dodatek najrazličnejšim vrstam betona. Sprva se je uporabljal predvsem pri pripravi ometov, malt in tlakov, danes pa se uporablja celo pri pripravi betonov, za katere se zahteva odpornost tudi v agresivnejših okoljih (Jones, 2002). Uporaba metakaolina kot dodatka pripomore predvsem k:

- boljši obdelavnosti,
- večji tlačni trdnosti,
- večji natezni in upogibni trdnosti,
- večji obstojnosti,
- zmanjšanju prepustnosti,
- boljši odpornosti na agresivne medije,
- zmanjšanju alkalno-silikatne reakcije (ASR),
- zmanjšanju eflorescence oz. izločanja soli ter
- izboljšanju učinka drugih pucolanov.

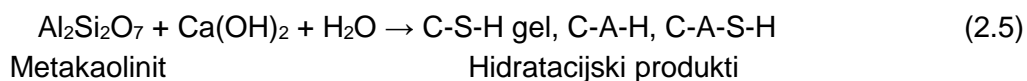
Metakaolin se pridobiva s termično obdelavo gline kaolin, imenovane tudi kitajska oz. bela glina, ki je nadvse bogata z mineralom kaolinit (K), tradicionalno pa se je uporabljala za izdelavo porcelana (Siddique in Khan, 2011). Žganje kaolina navadno poteka pri temperaturah od 600°C do 900°C, pri čemer se kaolinit preoblikuje v amorfnu strukturo, imenovano metakaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (glej 2.4). Da z omenjenim postopkom pridobimo optimalne karakteristike končnega produkta, mora biti kaolin dobro žgan, ne sme pa doseči temperature sintranja, saj bi v tem primeru nastal nereaktiven visokotemperaturni mineral mullit (M) (Ramezianpour, 2014).



Večja najdišča čistega kaolina so precej redka, zato ga najpogosteje pridobivajo iz kamnin ali sedimentov, kot sta glinavec in vulkanski pepel. Nečisto obliko metakaolina je mogoče pridobiti tudi iz rdečega blata, ki je odpadni material pri rafiniranju boksita, oz. iz pepela, ki je produkt žganja papirniškega mulja (gošče), ki nastane pri reciklaži papirja (Jones, 2002).

2.4.1 Pucolanska reakcija

Pucolani so v standardu SIST EN 197-1:2011 opredeljeni kot naravne snovi silikatne ali silikatno-aluminatne sestave ali kombinacija obeh. Pucolani se ob primesi vode sami po sebi ne strjujejo, toda fino zmleti v prisotnosti vode in pri normalni zunanji temperaturi reagirajo z raztopljenim portlanditom. Pri tem nastanejo spojine kalcijevih silikatov in kalcijevih aluminatov, ki dajejo trdnost. Pucolani vsebujejo predvsem reaktivni silicijev dioksid (SiO_2) in aluminijev oksid (Al_2O_3). Pucolanska reakcija je opredeljena kot reakcija aktivnih faz pucolana in apna ob prisotnosti vode. Odvisna je od količine amorfne materiala v pucolanu, specifične površine in finosti delcev, količine vode in nege. Pucolansko reakcijo metakaolina lahko poenostavljeno zapišemo z naslednjo enačbo (Ramezianpour, 2014):



Rezultat reakcije so gel C-S-H ter kristalinični produkti C-A-H (kalcijevi aluminat hidrati) in C-A-S-H (kalcijevi aluminat silikat hidrati), v prisotnosti karbonatov pa lahko nastanejo tudi karboaluminati. Navedeni produkti nastajajo tudi pri hidrataciji cementa (glej 2.3.2. Hidratacija), od hidratacijskih produktov, ki so rezultat pucolanske reakcije, pa se razlikujejo predvsem v količini posameznih novonastalih produktov (Ramezianpour, 2014).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

3.1.1 Sestava injekcijskih mas

Proučevane injekcijske mase (preglednica 2) smo zasnovali na NHL (slika 5), ki smo ga v masnih deležih 10 %, 20 % in 30 % nadomestili z dvema različnima metakaolinoma (slika 6). Tako smo formirali dve skupini mešanic in dodatno referenčno mešanico, pripravljeno izključno iz NHL. Uporabljeni NHL je bil NHL 3,5 Chaux blanche Nathural proizvajalca Lafarge (Francija), dodana metakaolina pa Metaver M (MK1) in Metaver N (MK2) proizvajalca Newchem (Švica). Izjave o lastnostih uporabljenih materialov so v prilogi A.



Slika 5: Naravno hidravlično apno NHL 3,5



Slika 6: Metakaolin MK1 (levo) in metakaolin MK2 (desno)

Količino vode v mešanicah smo določili na podlagi preizkusa pretočnosti in dodajali toliko vode, da so injekcijske mase izpolnjevale izbrani kriterij pretočnosti $16 \text{ s} \pm 2 \text{ s}$. Izhajali smo iz referenčne mešanice vode in apna z v/v (vodovezivnim) razmerjem 1, nato pa s poizkušanjem za vsako posamezno mešanico dodajali potrebno količino vode za doseg določene pretočnosti. Suha masa posamezne mešanice (NHL in metakaolina) je znašala 2 kg. Sestava injekcijskih mešanic ter v/v razmerje, pri katerem so mase izpolnile kriterij, sta navedena v preglednici 2, pri čemer je NHL referenčna mešanica, mešanice, označene z A, imajo dodan MK1, mešanice z oznako B pa MK2.

Preglednica 2: Sestava injekcijskih mas v masnih deležih (%) in njihova v/v razmerja

Injekcijska masa	NHL (%)	MK1 (%)	MK2 (%)	v/v
NHL	100	–	–	0,75
A1	90	10	–	0,76
A2	80	20	–	0,80
A3	70	30	–	0,84
B1	90	–	10	0,76
B2	80	–	20	0,81
B3	70	–	30	0,85

3.1.2 Postopek mešanja

Priprava injekcijskih mas je pomemben faktor, ki vpliva na obdelavnost, karakteristike sveže mase ter mehanske lastnosti mase v strjenem stanju. Način in čas mešanja bistveno vplivata na konsistenco injekcijske mase. Na splošno velja, da daljše mešanje pri visokih obratih pripomore k boljši sposobnosti injektiranja in manjšemu izločanju vode (Biçer-Şimşir in Rainer, 2011). Injekcijske mase smo tako pripravili z vrtnim strojem s cilindričnim mešalom zmogljivosti 1700 vrtljajev/min. Ker standard za prednapete kable SIST EN 447:1996 ne opredeljuje časa mešanja, smo ga povzeli po standardu za gradbeno apno SIST EN 459-2:2010.

Injekcijske mase smo pripravili tako, da smo v polietilenski vreči najprej (1 min) homogenizirali vse suhe komponente. Suho mešanico smo nato postopoma vmešali v vodo ter maso mešali 90 s pri veliki hitrosti (slika 7). Po 90 s smo mešanje prekinili za 30 s, z žlico odstranili morebitno maso, ki se je nabrala na robu posode, jo vrnili nazaj v posodo ter maso mešali še nadaljnjih 90 s. Skupen čas mešanje injekcijske mešanice je znašal 3 min.



Slika 7: Mešanje injekcijske mase

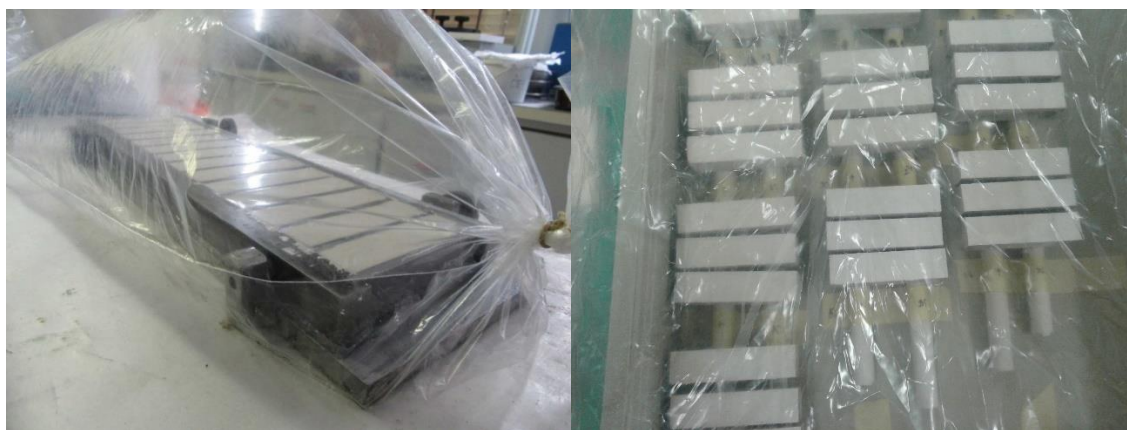
3.1.3 Nega

Pri preliminarnem preizkusu tlačne trdnosti, ki smo ga izvedli na valjih, smo opazili, da preizkušanci pri negi na zraku razpokajo. Najbolj so razpokali preizkušanci s 30 % metakaolina, zato smo na prizmah dimenzije 20 × 20 × 80 mm mase A3 preizkusili tri različne nege navedene v preglednici 3.

Preglednica 3: Pogoji nege preizkušancev mase A3 in njihova dosežena tlačna trdnost

NEGA	Čas hrambe pri temperaturi 20° C ± 2° C (dnevi)				Tlačna trdnost (N/mm ²)
	relativna vlažnost				
	v polietilenski vreči		65 % ± 5 %	95 % ± 5 %	
	v kalupu	zunaj kalupa	zunaj kalupa	zunaj kalupa	
Na zraku	2	5	21	–	4,1
V polietilenski vreči	2	26	–	–	5,3
V komori	2	–	–	26	3,1

Po 28 dneh nege med vzorci ni bilo vidne razlike, le pri vzorcih, negovanih v komori, so se pojavile večje razpoke. Rezultati tlačne trdnosti (preglednica 3) so pokazali, da so največjo trdnost dosegli preizkušanci, negovani v vreči in na zraku, tlačna trdnost preizkušancev, negovanih v komori, pa so bile nekoliko nižje. Za nego vseh nadaljnjih preizkušancev, pripravljenih za preiskavo strjenih injekcijskih mas, smo tako izbrali nego v polietilenski vreči vse do izvajanja preiskav (slika 8). S tem smo se tudi najbolj približali pogojem v zidu, kjer je količina CO₂ omejena.



Slika 8: Za preiskave izbrana nega vzorcev injektivne mase v kalupu (levo) in po razkalupljanju (desno)

3.2 Uporabljene metode preiskav

3.2.1 Rentgenska fluorescenčna analiza

Kemijsko sestavo vhodnih materialov (NHL, metakaolina) smo določili z rentgensko fluorescenčno spektrometrijo (XRF). Pri XRF-analizi se vzorec obseva s polikromatsko rentgensko svetlobo, nato pa se z rentgenskim spektrometrom analizira sekundarni spekter, ki ga seva vzorec in tako določa kemijsko sestavo vzorca (Stokić, 2010). Vzorce (ok. 1 g), ki smo jih analizirali, smo predhodno pomešali s pripravkom litijevega tetraborata (50 %) in

litijevega metaborata (50 %), nato pa vse skupaj segrevali do 1025 °C. Tako pripravljene taljene tablete smo nato analizirali z valovno-disperzijskim rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (WD-XRF) proizvajalca Thermo Scientific ARL Perform X.

3.2.2 Specifična površina delcev

Specifično površino materiala smo določili z metodo plinske sorpcije, pri kateri se v material postopno dovaja (odvzema) določena količina plina (npr. dušika). Rezultat analize je krivulja odvisnosti količine plina od relativnega tlaka, na podlagi katere lahko nato z uporabo modela po Brunauerju, Emmetu in Tellerju določimo BET-površino. Specifična površina vhodnih materialov je bila določena z napravo Micromeritics ASAP 2020 z dovajanjem dušika pri 77 K in razponu tlaka med 0,05 in 0,3. Okoli 2–3 g podrobljenega vzorca je bilo degasiranega vsaj 3 ure.

3.2.3 Pretočnost

Pretočnost pripravljenih injekcijskih mas smo merili z metodo lijaka v skladu s SIST EN 445:1996, ki je sicer namenjen za injekcijske mase za prednapete kable. Z metodo se meri čas, ki je potreben, da določena količina injekcijske mase steče skozi spodnjo odprtino lijaka.

Prostornina lijaka, ki se uporablja pri tej metodi, znaša $1,7 \text{ l} \pm 10 \%$, premer njegove spodnje odprtine pa je $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Pred začetkom preizkusa je treba notranjo površino navlažiti in zapreti spodnjo odprtino lijaka. Injekcijsko maso nato počasi nalijemo v lijak skozi sito z velikostjo okenca 1,5 mm. Ko je lijak napolnjen, odpremo spodnjo odprtino in merimo čas, ki je potreben, da skozi lijak steče 1 liter injekcijske mase (slika 9). Za vsako pripravljeno mešanico smo pretočnost izmerili takoj po mešanju, nato pa smo izvedli še dve meritvi po 30 min konstantnega mešanja.



Slika 9: Izvajanje meritve pretočnosti pripravljenih injekcijskih mas

3.2.4 Izločanje vode

Količino vode, ki se akumulira na površini injekcijske mase, smo merili z metodo v skladu s SIST EN 445:1996. Za merjenje je bil uporabljen merilni valj s prostornino 100 ml, premerom 25 mm in višino 250 mm, ki smo ga tekom preiskave postavili na mesto, kjer ni bil izpostavljen morebitnim tresljajem. Merilni valj smo napolnili z injekcijsko maso do nivoja od 95 do 100 ml, pri čemer je bila uporabljena injekcijska masa iz iste pripravljene mase, ki smo jo pripravili za preizkus pretočnosti. Potem smo odčitali nivo injekcijske mase in zgornjo odprtino valja pokrili, da smo preprečili morebitno izhlapevanje vode (slika 10). Po preteku treh ur smo odčitali prostornino vode na površini injekcijske mase in izračunali izločanje vode po enačbi 3.1:

$$\frac{v_1}{v} \times 100 \% \quad (3.1)$$

kjer je:

v_1 – prostornina vode na površini injekcijske mase (ml),

v – začetna prostornina injekcijske mase (ml).



Slika 10: Meritev izločanja vode iz pripravljenih injekcijskih mas

3.2.5 Vodozadržnost

Vodozadržnost pripravljenih mas smo določali skladno s standardom prEN 1015-8:1999, s to razliko, da smo za posamezno preiskavo pripravili mešanico s 500 g suhe mase in ne 1,5 l, kot zahteva standard, ter preiskavo izvajali le na enem vzorcu in ne na dveh.

Kalup in filtrski papir, ki smo ga uporabili pri preiskavi, smo najprej stehali v suhem stanju. Po končanem mešanju smo kalup napolnili z injekcijsko maso, ga ponovno stehali ter pokrili z gazo in filtrskim papirjem. Nato smo kalup skupaj s filtrskim papirjem obrnili in obtežili z utežjo 2 kg za $5 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ (slika 11). Po tem času smo kalup ponovno obrnili odstranili filtrski papir in ga stehali. V primeru, da je bila absorpcija vode posameznega papirja večja od 10 g, smo poizkus ponovili z večjim številom filtrskih papirjev, dokler ta ni bila manjša od 10 g. Vodozadržnost smo določili z enačbami od 3.2 do 3.6:

vsebnost vode v mešanici: $W_2 = m_5 \cdot W_1$ (3.2)

masa mešanice: $m_5 = m_3 - m_1$ (3.3)

masa absorbirane vode: $W_3 = m_4 - m_2$ (3.4)

relativna izguba vode: $W_4 = W_3 / W_2 \cdot 100 \%$ (3.5)

vodozadržnost: $WRV = 100 - W_4 \%$ (3.6)

kjer je:

m_1 – masa kalupa v suhem stanju (g),

m_2 – masa filtrskega papirja v suhem stanju (g),

m_3 – masa kalupa skupaj z mešanico (g),

m_4 – masa z vodo prepojenega filtrskega papirja (g),

m_5 – masa mešanice brez kalupa (g),

W_1 – delež vode (razmerje v/m).



Slika 11: Določanje vodozadržnosti pripravljenih injekcijskih mas

3.2.6 Sprememba prostornine

Spremembo prostornine injekcijskih mas smo merili v pločevinkah v skladu s standardom SIST EN 445:1996. Z metodo merimo spremembo prostornine v času strjevanja kot spremembo prostornine injekcijske mase med začetno in končno meritvijo v odstotkih. Metoda omogoča, da zaznamo morebiten pojav segregacije ali ekspanzije. Meritve smo izvajali na treh pločevinkah višine 150 mm in premera 100 mm (slika 12). Prvo meritev smo izvedli takoj po koncu nalivanja mase v pločevinke, drugo pa po 24 h. V tem času smo pločevinke hranili pri laboratorijskih pogojih (temperatura 20 ± 2 °C, vlažnost 65 ± 5 %), v nasprotju z zahtevami standarda pa jih nismo pokrili s pokrovom. Meritve smo s pomočjo plošče na pločevinki izvajali na šestih mestih, končni rezultat pa določili kot povprečje meritev na treh pločevinkah po naslednji enačbi (enačba 3.7):

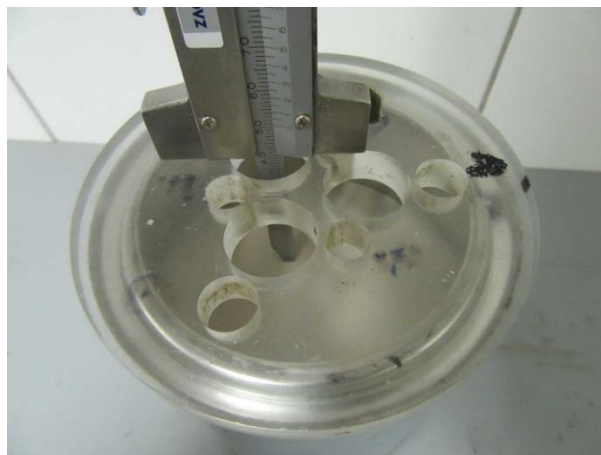
$$\Delta V = \frac{h_1 - h_2}{h} \times 100 \% \quad (3.7)$$

kjer je:

ΔV – sprememba prostornine (%),

h_1 – začetna globina mase (mm),

h_2 – globina mase v izbranem časovnem intervalu (mm).



Slika 12: Merjenje globine injekcijske mase v pločevinkah

3.2.7 Upogibna in tlačna trdnost

Upogibno in tlačno trdnost preizkušancev smo določali v skladu s standardom za zidarske malte SIST EN 1015-11:1999 z avtomatsko stiskalnico zmogljivosti 300 kN proizvajalca ToniNorm. Trdnosti smo določali na preizkušancih dimenzije 20 × 20 × 80 mm, ki smo jih do izvajanja meritev hranili pri pogojih, navedenih v točki 3.1.3 Nega. Meritve smo izvajali v treh terminih – po 28, 56 in 90 dneh.

3.2.7.1 Upogibna trdnost

Upogibno trdnost smo določali s tritočkovnim upogibnim preizkusom, kot je prikazano na sliki 13. Prizme smo obremenili s hitrostjo 0,01 kN/s, upogibno tlačno trdnost pa nato izračunali po enačbi 3.8:

$$f_t = \frac{1,5 \times F \times l}{(b \times d^2)} \quad (3.8)$$

kjer je:

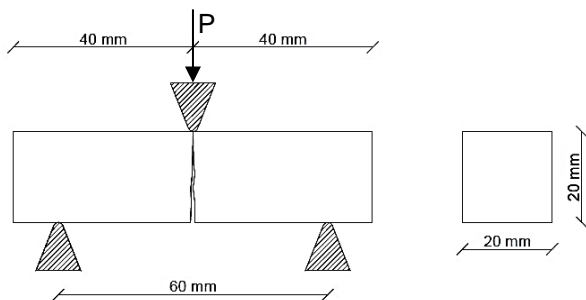
f_t – upogibna natezna trdnost preizkušanca [N],

F – največja dosežena sila (kN),

l – razmik med podporama (mm),

b – širina preizkušanca (mm),

d – višina preizkušanca (mm).



Slika 13: Zasnova (levo) in izvedba preizkusa upogibne trdnosti (desno)

3.2.7.2 Tlačna trdnost

Pri določanju tlačne trdnosti smo preizkušance obremenili preko jeklenih plošč dimenzije 20 × 40 × 60 mm, pri čemer je bila površina obremenjevanja 20 x 20 mm = 400 mm² (slika 14). Hitrost prirasta sile je znašala 0,05 kN/s. Tlačno trdnost preizkušancev smo izračunali po enačbi 3.9:

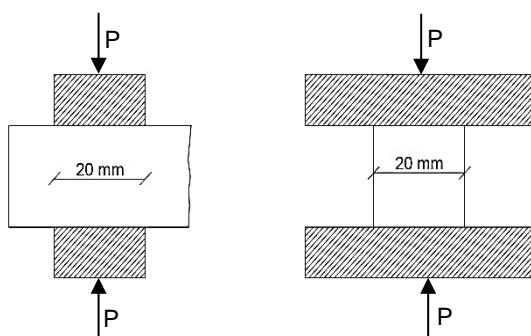
$$f_c = \frac{F}{a^2} \quad (3.9)$$

kjer je:

f_c – tlačna trdnost preizkušanca [N/mm²],

F – največja tlačna sila [N],

a – širina preizkušanca [mm].



Slika 14: Shema (levo) in izvedba tlačnega preizkusa (desno)

3.2.8 Živosrebrova porozimetrija

Živosrebrova porozimetrija omogoča določanje prostorninskega deleža odprtih por v materialu. Meritev poteka tako, da se ob potiskanju živega srebra v pore konstantno merita pritisk in prostornina živega srebra. Metoda temelji na predpostavki, da so pore cilindrične oblike, in tako opisuje razmerje med velikostjo por in tlakom z Washburnovo enačbo (enačba 3.10) (Giesche, 2006):

$$\Delta P = -\frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (3.10)$$

kjer je:

ΔP – kapilarni tlak (Pa),

r – radij pore (m),

γ – površinska napetost tekočine (N/m),

θ – kot omočenja (°).

Karakteristike poroznosti vzorcev injekcijskih mas, starih 90 dni, so bile merjene z živoserbovim porozimetrom proizvajalca Micromeritics Autopore IV, model 9500. Vzorci preiskovanih injekcijskih mas velikosti 1 cm³ so se pred analizo sušili 24 ur na 70 °C. Meritve smo izvedli pri naslednjih parametrih: kontaktni kot med Hg in površino vzorca je znašal 130°, površinska napetost živega srebra 0,485 N/m, gostota živega srebra 13,5335 g/cm³, območje tlaka pa med 0 in 414 MPa. Pri meritvah smo uporabili penetrometer 0701 - (11).

3.2.9 Spektroskopija FTIR

Metoda infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR) omogoča določanje molekulske sestave materiala, ter konfiguracijo atomov v molekulah. Pri tej metodi se vzorec obseva z infrardečim žarkom, pri čemer del žarka prehaja skozi vzorec, del pa ga vzorec absorbira. FTIR meri absorpcijo infrardeče svetlobe, rezultat analize pa je IR-spekter, ki omogoča identifikacijo materiala ter količino posameznih komponent v materialu (Springfield, 2011).

Za analizo vzorcev vhodnih materialov in strjenih injekcijskih mas po 28, 56 in 90 dneh smo uporabili transmisijsko tehniko z uporabo alkalijskega halogenida KBr, ki je popolnoma transparenten v srednjem območju infrardečega dela spektra elektromagnetnega valovanja. Posamezne vzorce injekcijskih mas smo v ahatni terilnici zmleli na velikost zrn ~ 45 μm ter jih v razmerju pribl. 1 : 200 pomešali s predhodno osušenim KBr. Iz dobljene zmesi smo pod visokim tlakom oblikovali v tabletko in jih nato analizirali s spektrometrom. Analizo smo izvedli s FTIR-spektrometrom Perkin Elmer Spectrum 100 z 32 skeni in spektralno ločljivostjo 4 cm⁻¹ v spektralnem območju 4000–370 cm⁻¹.

3.2.10 Rentgenska praškovna difrakcija

Z rentgensko praškovno difrakcijsko analizo (XRD) določamo strukturo kristaliničnih faz v materialu. Metoda se uporablja predvsem za določanje in vrednotenje materialov na podlagi njihovih difraktogramov. Ti so rezultat interakcije rentgenskih žarkov s kristalnimi strukturami v materialu, pri čemer metoda izkorišča karakteristične uklone žarkov na kristalnih ravninah (Suherman, P.H., 2002). Položaj, višina in celo širina odbojev rentgenskih žarkov se uporabljajo za določanje številnih značilnosti glede strukture vzorca (García Maté, 2014). Z metodo je nekoliko težje zaznati faze, ki imajo pretežno amorfnost strukturo (faze C-S-H), saj so njihovi difrakcijski ukloni šibkejši in bolj razširjeni (Suherman, P. H., 2000).

Vzorci vhodnih materialov in strjenih injekcijskih mas po 28, 56 in 90 dneh smo posneli na rentgenskem praškovnem difraktometru PANalytical Empyrean s CuK α radiacijo v območju snemanja od 4 do 70 °2Theta, korak 0,026 °2Theta, pri toku 40 mA in napetosti 45 kV. Za potrebe analize smo pribl. 10 g vzorca homogenizirali in uprašili v terilnici. Prisotnost mineralnih faz v vzorcih smo določili s programom X'PertHighScore Plus diffraction software z uporabo baze PDF 4+ 2015 RDB. Številke kartic, ki smo jih uporabili pri določanju posameznih mineralnih faz, so navedene v prilogi B.

4 REZULTATI

4.1 Karakterizacija vhodnih materialov

Kot osnovno vezivo je bilo pri pripravi injekcijskih mas uporabljeno naravno hidravlično apno NHL 3,5. Kemijska analiza je pokazala, da NHL 3,5 vsebuje 60,3 % CaO ter 14,6 % SiO₂, medtem ko je vsebnost Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO ter Na₂O manjša od enega odstotka (preglednica 4). Žaroizguba, ki jo lahko pripišemo predvsem prisotnosti karbonatov, je znašala 20,5 %.

Metakaolina, s katerima smo delno nadomestili NHL 3,5, sta se po kemijski sestavi le rahlo razlikovala. Vsebnost SiO₂ je bila nekoliko večja pri MK2 in je znašala 55,45 %, MK1 pa je imel nekoliko večjo vsebnost Al₂O₃, in sicer 42,49 %. Poleg Al₂O₃ so bile pri MK1 višje tudi vrednosti preostalih komponent, razen TiO₂ in MgO. Razlika med metakaolinoma je bila tudi v žaroizgubi, ki je za MK1 znašala 1,3 %, za MK2 pa le 0,41 %.

Preglednica 4: Kemijska sestava vhodnih materialov

	Kemijska sestava (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	LOI
NHL 3,5	14,63	0,79	0,21	60,33	0,03	0,57	0,05	0,16	0,02	0,48	0,01	20,55
MK1	51,10	42,49	0,96	0,36	0,09	0,34	1,17	–	0,21	–	0,02	1,30
MK2	55,45	39,85	0,61	0,23	0,02	0,54	0,72	0,08	0,37	–	0,01	0,41

Specifična površina NHL 3,5 je po metodi BET znašala 9,2 m²/g (preglednica 5), podobno vrednost pa je imel z 9,0 m²/g tudi MK2. Specifična površina MK1 je bila nekoliko večja, in sicer 12,0 m²/g.

Preglednica 5: Specifična površina vhodnih materialov po metodi BET

	Apno	Metakaolin	
	NHL 3,5	MK1	MK2
Specifična površina po metodi BET (m ² /g)	9,2	12,1	9,0

Določanje mineralne sestave z rentgensko praškovno difrakcijo je pokazalo, da NHL sestavljajo portlandit (CH), kalcit (CC), larnit (β -C₂S – polimorf C₂S), prisoten pa je bil tudi trikalcijev aluminat (C₃A). V obeh metakaolinih sta bila prisotna kremen (Q – SiO₂) in mullit (M), v MK1 pa sta bila prisotna še muskovit (Mu) in kaolinit (K) (preglednica 6), kar kaže na to, da je bil MK2 žgan pri nekoliko višjih temperaturah kakor MK1. V MK1 je bil namreč še vedno prisoten kaolinit, difraktogram pa je pri MK2 pokazal tudi nekoliko večjo intenziteto pika mullita, ki je visokotemperaturni mineral in ni reaktiven.

Preglednica 6: Prisotnost posameznih mineralnih faz v vhodnih materialov

	CC	CH	β - C ₂ S	C ₃ A	Q	M	Mu	K
NHL 3,5	+	+	+	+	+	–	–	–
MK1	–	–	–	–	+	+	+	+
MK2	–	–	–	–	+	+	–	–

Legenda: + prisoten, – ni prisoten; CC – kalcit, CH – portlandit, β -C₂S – larnit, C₃A – trikalcijev aluminat, Q – kremen, M – mullit, Mu – muskovit, K – kaolinit.

4.2 Lastnosti svežih injekcijskih mas

4.2.1 Pretočnost

Za optimalno utrditev zidu je pomembno, da injekcijska masa doseže in zapolni votline ter razpoke v zidu, kar je v veliki meri odvisno od pretočnosti, za katero smo postavili kriterij 16 ± 2 s. Rezultati pretočnosti injekcijskih mas so se tako takoj po mešanju gibali med 15 s in 17 s (preglednica 7). Referenčna injekcijska masa je kriterij pretočnosti izpolnila pri v/v razmerju 0,75, preostale pa so ga izpolnile pri v/v razmerju med 0,76 in 0,85. Najnižji v/v razmerji sta pri tem imeli masi z 10 % metakaolina (A1, B1), najvišje v/v razmerje pa masa s 30 % metakaolina MK2 (B3). Pri tem je 10 % delež metakaolina v primerjavi z referenčno maso NHL povečal v/v razmerje za 0,01. Vsako nadaljnje povečanje deleža metakaolina za 10 % pa je v/v razmerje povečalo za 0,04 (z izjemo mase B2, pri kateri se je povečalo za 0,05). Vodovezivno razmerje se je z večanjem količine metakaolina povečevalo, kar jasno kaže na to, da prisotnost metakaolina povečuje potrebo po vodi. Glede na uporabo različnih metakaolinov v masah je moč zaznati tendenco malce večje potrebe po vodi pri masah, pripravljenih z MK2.

Pri ponovni meritvi pretočnosti po 30 min kontinuiranem mešanju so bile dosežene vrednosti v razponu od 14,5 s do 17,5 s. V primerjavi z rezultati, izmerjenimi takoj po mešanju, se je pretočnost v večini primerov malce povečala ali pa ostala nespremenjena. Največ se je povečala pri masi NHL, in sicer za 1 s oz. 6,5 %, kar pomeni, da sprememba pretočnosti (Δt) pri nobeni injekcijski masi ni presegla 10 %, kjer Uranjek (2008) postavlja mejo še dopustne spremembe pretočnosti. Pri daljšem mešanju torej ni bilo večjih razlik v pretočnosti, kar kaže na dobro stabilnost in obdelavnost pripravljenih mas.

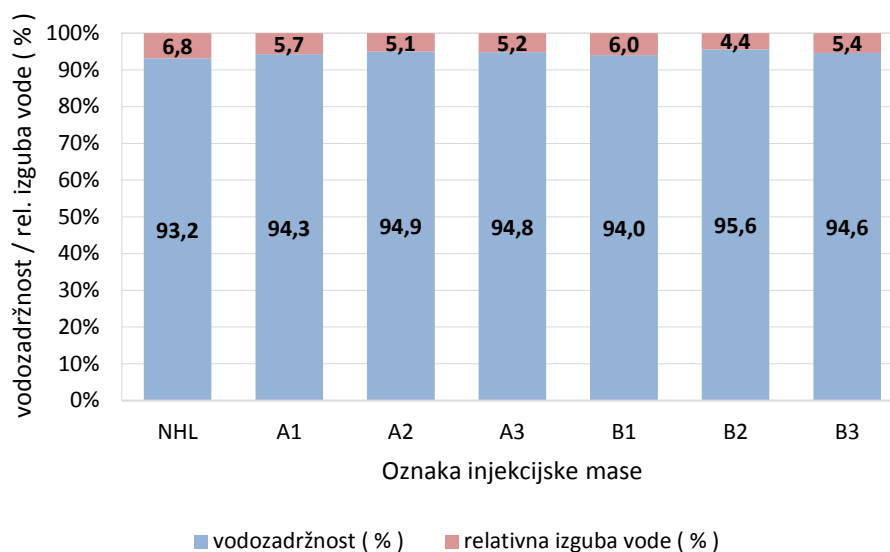
Preglednica 7: Pretočnosti pripravljenih injekcijskih mas

Injekcijska masa	v/v razmerje	Pretočnost takoj po mešanju (s)	Pretočnost po 30 min mešanja (s)	Δt (%)
NHL	0,75	15,5	16,5	- 6,5
A1	0,76	16,0	16,0	0,0
A2	0,80	16,5	16,0	3,0
A3	0,84	15,0	14,5	3,3
B1	0,76	17,0	17,5	- 2,9
B2	0,81	16,0	16,0	0,0
B3	0,85	15,5	16,0	- 3,2

4.2.2 Vodozadržnost

Pripravljene injekcijske mase so pri konstantni pretočnosti izkazale visoko stopnjo vodozadržnosti, ki je znašala od 93 % do 95 % (grafikon 1). Izmed vseh je najmanjšo sposobnost zadrževanja vode s 93 % izkazala referenčna masa NHL. Mase z dodanim metakaolinom pa so izkazale nekoliko višje vrednosti, pri katerih se je vodozadržnost izboljšala do 2,4 %. Pri primerjavi mas, pripravljenih z različnima metakaolinoma, ni bilo mogoče opaziti vidnejših razlik v vodozadržnosti. Kljub majhnim razlikam med posameznimi masami in rahlemu padcu pri masah s 30 % metakaolina (MK1 in MK2) lahko ugotovimo, da je prisotnost metakaolina v masah povečala vodozadržnost.

Vodozadržnost ima velik vpliv na sprejemnost injekcijske mase s posameznimi komponentami zidu. Če je vrednost nizka, lahko injektirano zidovje preko kapilarnega srka zmanjša delež vode v masi, kar privede do krčenja in nastanka razpok ter zmanjšanja sprejemne trdnosti injekcijske mase. V masah s hidravličnim vezivom lahko nezadostna količina vode privede tudi do nepopolne hidratacije in manjše trdnosti (Uranjek, 2008; Müller, Miccoli in Fontana, 2016), po drugi strani pa vpliva tudi na sam proces injektiranja. Bolj ko je masa odporna proti absorbiranju vode s strani podlage, globlje (oz. dlje) bo lahko prodrla v zid, ki se injektira (Biçer-Şimşir in Rainer, 2011).



Grafikon 1: Vodozadržnost in relativna izguba vode preiskanih injekcijskih mas

4.2.3 Izločanje vode

Pripravljene injekcijske mase so pri merjenju izločanja vode dosegle zelo dobre rezultate, saj do izločanja skorajda ni prišlo, kar pomeni, da je bilo v času merjenja ločevanje vode in veziva v masah minimalno. Po preteku treh ur se je na površini mas pojavila le zelo tanka plast vode (slika 15), ki pa je z merilno skalo na merilnem valju ni bilo mogoče izmeriti. Izločanje vode je bilo torej zanemarljivo in nedvomno manjše od 1 %.

Izločanje vode je sicer lahko tolikšno, da ne pride do pretirane segregacije in posedanja materialov, ki sestavljajo injekcijsko maso. Kalagri, Miltiadou-Fezans in Vintzileou (2010) so za injektiranje zidov zgornjo mejo izločanja postavili pri 5 %, Uranjek (2008) pa pri vrednosti 2 %, ki jo navaja tudi standard SIST EN 447:1996, sicer za prednapete kable. Na podlagi teh kriterijev lahko vse pripravljene mase opredelimo kot stabilne. V njih ni presežne količine proste vode. Če bi bilo izločanje izven dopustnih mej, bi lahko segregacija vodila do nastanka blokad (še posebej, če bi masi dodali polnilo), ki ovirajo prehod injekcijske mase skozi razpoke (Valluzi, da Porto in Modena, 2003), segregacija po vgradnji pa bi lahko privedla do neustrezne konsolidacije zgornjega dela injektiranega prostora v zidu (Uranjek, 2008).



Slika 15: Izločanje vode pri injekcijski masi

4.2.4 Sprememba prostornine

Sprememba prostornine je pri vseh injekcijskih masah izkazala krčenje pripravljenih injekcijskih mas. Prostornina referenčne mase NHL se je zmanjšala za 1,1 %, z dodatkom metakaolina pa je krčenje mas znašalo med 0,9 % in 1,2 %, kar kaže na to, da prisotnost metakaolina v masah ni bistveno vplivala na spremembo prostornine (preglednica 8). Injekcijske mase so sicer v večini primerov izpolnile kriterij standarda za prednapete kable, ki dovoljuje krčenje mase do 1 %, tolikšno krčenje pa ni nujno sprejemljivo za injektiranje historičnih objektov, saj bi lahko močno zmanjšalo povezanost (adhezijo) mase z gradniki zidu (Uranjek, 2008). Z ozirom na to, da so imele injekcijske mase relativno visoko v/v razmerje, ki ga nismo korigirali z dodajanjem plastifikatorjev, so mase dosegle zadovoljiv rezultat. Glede na vrsto metakaolina oz. delež povečanja metakaolina pri spremembi prostornine ni prihajalo do nekih sprememb, kar razlagamo s tem, da je bila količina vode dozirana glede na pretočnost.

Preglednica 8: Sprememba prostornine pripravljenih injekcijskih mas

Injekcijska masa	NHL	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Sprememba volumna (%)	-1,1	-1,1	-1,0	-1,2	-0,9	-1,0	-1,0

4.3 Lastnosti strjenih injekcijskih mas

4.3.1 Upogibna in tlačna trdnost

Kot je razvidno iz preglednic 9 in 10, trdnost preizkušancev s časom narašča, prav tako pa je na večjo trdnost preizkušancev vplival večji delež metakaolina, pri čemer so preizkušanci z MK1 (A1-A3) načeloma dosegali višje vrednosti kot preizkušanci z MK2 (B1-B3).

Upogibne trdnosti preizkušancev so po 90 dneh dosegle vrednosti med 2,1 N/mm² in 3,3 N/mm²; med njimi je največjo vrednost dosegla masa B3, najmanjšo pa referenčna masa NHL 3,5 (preglednica 9). Pri izvajanju teh meritev smo imeli občasno nekaj težav z merilno opremo in v nekaterih terminih nam ni uspelo pridobiti podatkov za vse preizkušance. Neuspele meritve bi lahko delno pripisali tudi nizkim vrednostim trdnosti, še posebej pri

meritvah po 28 dneh, ko nam ni uspelo določiti upogibne trdnosti pri nobenem preizkušancu. Pri meritvah po 56 dneh nam ni uspelo določiti upogibne trdnosti preizkušancev mase A3 in B3, po 90 dneh pa mase A3. Kljub temu da nismo pridobili podatkov o upogibni trdnosti za vse preizkušance, so podatki zadoščali za potrditev trenda rasti upogibne trdnosti s časom in trenda rasti upogibne trdnosti z večanjem deleža metakaolina v masah.

Preglednica 9: Upogibne trdnosti preizkušancev po 28, 56 in 90 dneh

Injekcijska masa	Upogibna trdnost (N/mm ²)		
	28 dni	56 dni	90 dni
NHL	/	2,0	2,1
A1	/	1,6	2,1
A2	/	1,9	2,4
A3	/	/	/
B1	/	1,7	2,9
B2	/	2,1	2,8
B3	/	/	3,3

/ – meritve ni bilo mogoče izvesti

Podoben trend opazimo pri tlačnih trdnostih. Tlačne trdnosti injekcijskih mas so po 28 dneh dosegle vrednosti med 1,7 N/mm² in 5,4 N/mm², po 56 dneh med 4,9 N/mm² in 7,9 N/mm² ter po 90 dneh med 5,4 N/mm² in 7,9 N/mm². Najmanjše vrednosti so v vseh treh terminih dosegali preizkušanci referenčne mase NHL, največje pa mase s 30 % metakaolina, med katerimi je največje trdnosti dosegla injekcijska masa z MK1 (A3). Iz rezultatov (preglednica 10) je razvidno, da so preizkušanci mas z metakaolinom v vseh treh terminih dosegli višje vrednosti od referenčne mase, ki so se povečevale z večjim deležem nadomeščanja NHL z metakaolinom. Med vsemi masami, pripravljenimi z metakaolinom, so najmanjše trdnosti dosegale mase z 10 % MK1 (A1). Pri večjih deležih nadomestitve (20 %, 30 %) pa so sicer mase z MK1 dosegale nekoliko večje trdnosti kot z MK2, kar lahko pripisemo večji specifični površini MK1 po BET.

Preglednica 10: Tlačne trdnosti preizkušancev po 28, 56 in 90 dneh

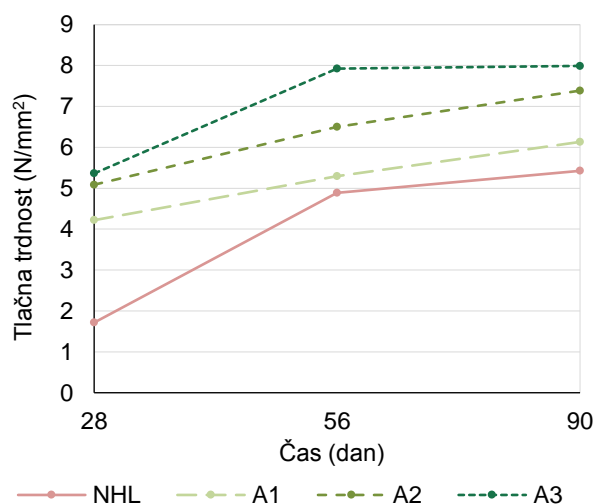
Injekcijska masa	Tlačna trdnost (N/mm ²)		
	28 dni	56 dni	90 dni
NHL	1,7	4,9	5,4
A1	4,2	5,3	6,1
A2	5,1	6,5	7,4
A3	5,4	7,9	7,9
B1	2,9	5,5	7,5
B2	4,0	5,6	6,8
B3	4,0	5,7	7,1

Primerjava vrednosti po posameznih terminih (grafikon 2, grafikon 3) razkriva, da je bil pri večini mešanic prirast tlačne trdnosti relativno enakomeren oz. linearen s časom, razen pri masah NHL in A3. Preizkušanci teh dveh mas so imeli največji prirast tlačne trdnosti v času do 56. dne, nato pa se je do 90. dne ta precej upočasnjal oz. pri masi A3 celo ustavil. Ti dve masi sta tako večino tlačne trdnosti pridobili do starosti 56 dni.

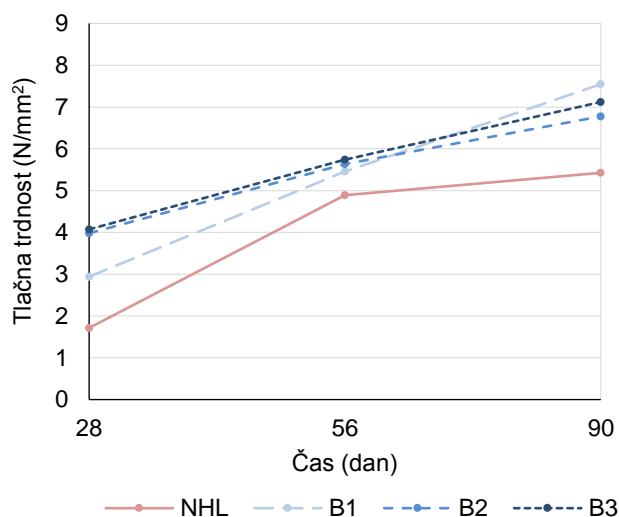
Glede na vsebnost metakaolina so k prirastu tlačne trdnosti največ prispevali deleži do 20 %, kar je še posebej razvidno pri uporabi MK2 (mase z oznako B). Tlačne trdnosti mas s 30 %

metakaolina se v primerjavi s tistimi z 20 % namreč niso bistveno razlikovale. Optimalni delež nadomestitve hidravličnega apna je primerljiv s količinami, ki se priporočajo za nadomeščanje cementa pri pripravi betona. Če nadomeščamo cement, je namreč priporočena količina za izboljšanje trdnosti in prepustnosti 10 %, za izboljšanje kemijske odpornosti in odpornosti na alkalno silikatno reakcijo pa od 15 % do 20 % (Mathur, 2016).

Končne vrednosti tlačne trdnosti so se po 90 dneh pri vseh masah precej izenačile, še posebej pri masah B. Prisotnost metakaolina je vplivala predvsem na višanje trdnosti pri zgodnjih časih, pri čemer je bilo naraščanje precej hitrejše v primeru nadomestitve NHL z bolj reaktivnim MK1. Kriterij tlačne trdnosti $f_c \geq 6 \text{ N/mm}^2$, ki ga je za injekcijske mase v svoji doktorski disertaciji postavil Uranjek (2011), ni po 28 dneh dosegla nobena izmed mas. Po 56 dneh sta ta kriterij dosegli masi A2 in A3, po 90 dneh pa so ta kriterij izpolnile vse mase razen referenčne NHL.



Grafikon 2: Tlačna trdnost preizkušancev A po 28, 56, in 90 dneh



Grafikon 3: Tlačna trdnost preizkušancev B po 28, 56, in 90 dneh

4.3.2 Poroznost in porazdelitev por

Rezultati živosrebrove porozimetrije, ki smo jo opravili na vzorcih, starih 90 dni, so navedeni v preglednici 11, v kateri so poleg poroznosti navedeni še podatki o velikosti por (povprečen premer por, srednja vrednost premera por) ter celokupna in navidezna gostota. Povprečen premer por je določen glede na razmerje med celokupnim volumnom in površino por, srednja vrednost premera por pa je določena glede na volumen por (Zeng, Fen-chong in Dangla, 2012). Porazdelitev por je prikazana na grafikonih 4 in 5.

Preglednica 11: Rezultati preiskav preizkušancev z živosrebрово porozimetrijo

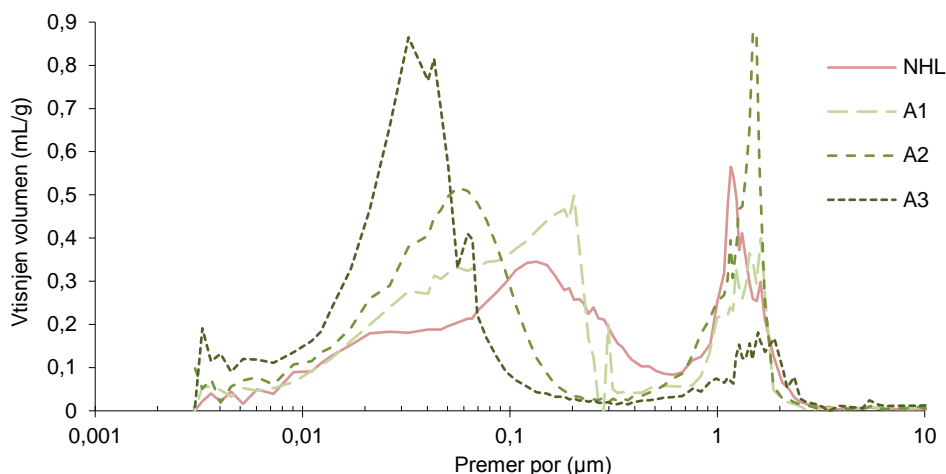
Injekcijska masa	Poroznost (%)	Povprečen premer por (μm)	Srednja vrednost premera por (volumen) (μm)	Celokupna gostota (g/mL)	Navidezna gostota (g/mL)
NHL	51,6	0,051	0,149	1,02	2,10
A1	54,3	0,044	0,111	0,99	2,16
A2	55,8	0,036	0,072	0,96	2,17
A3	56,7	0,023	0,038	0,96	2,22
B1	54,4	0,042	0,080	0,98	2,15
B2	55,8	0,035	0,083	0,96	2,16
B3	56,9	0,036	0,080	0,93	2,15

Najnižjo poroznost je dosegel preizkušanec referenčne mase NHL z vrednostjo 51,6 %, najvišjo pa preizkušanec mase B3 z 56,9 %. Z dodatkom metakaolina se je poroznost mas gibala med 54,3 % in 56,9 % in se postopoma povečevala z rastočim deležem nadomeščenega apna, uporaba različnega metakaolina pa na poroznost ni imela večjega vpliva. Večji delež poroznosti se je odrazil tudi v zmanjševanju celokupne gostote, ki se je gibala od 1,02 g/mL do 0,93 g/mL. Pri navidezni gostoti je prišlo do rahle rasti, še posebej v primeru preizkušancev A, kjer so se vrednosti gibale od 2,16 g/mL do 2,22 g/mL.

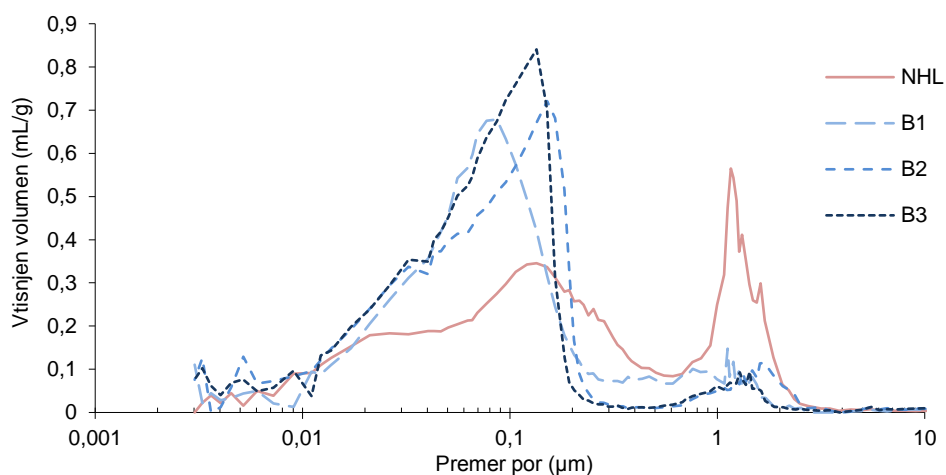
Povprečni premer por preizkušancev z metakaolinom MK1 (mase A1–A3) se giblje med 0,044 μm in 0,023 μm , srednja vrednost volumskega premera por pa med 0,111 μm in 0,038 μm . Glede na vrednosti referenčne mase NHL – povprečni premer por je znašal 0,051 μm , vrednost premera por glede na volumen pa 0,149 μm – se je velikost por z večjo vsebnostjo metakaolina zmanjševala. Povprečen premer por preizkušancev z metakaolinom MK2 (mase B1–B3) je dosegal vrednosti med 0,042 μm in 0,036 μm , srednja vrednost premera por glede na volumen pa se je gibala med 0,080 μm in 0,083 μm . Povprečen premer por je torej tudi pri preizkušancih B upadal, vendar ne tako enakomerno kot pri preizkušancih A. Povprečni premer por je najbolj upadel ob 10 % prisotnosti metakaolina, pri vrednostih 20 % in 30 % pa ni bilo večjih razlik. Zmanjšanje premera por lahko pripišemo nastajanju hidratacijskih produktov (Nežerka in sod., 2014).

Preizkušanci so imeli bimodalno porazdelitev por, in sicer v območju premera por od 0,01 μm do 0,2 μm in v območju od 1 μm do 2 μm (grafikon 4, grafikon 5). Pri preizkušancih A je na območju manjšega premera por intruzijski vrh prisoten med 0,03 μm in 0,2 μm , pri preizkušancih B pa med 0,08 μm in 0,16 μm . Pri preizkušancih B so se vrhovi nekoliko bolj koncentrirali okrog vrednosti 0,1 μm , pri preizkušancih A pa se je z večjo prisotnostjo metakaolina vrh pomikal proti poram z manjšim premerom, kar bi lahko pripisali nastajanju večje količine hidratacijskih produktov. Na območju večjega premera por pa se je vrh pri vseh

preizkušancih pojavil med 1 μm in 2 μm . Pri hidratiziranem apnu se ob večjih količinah vode ta navadno pomika proti večjim premerom por (Arandigoyen in sod., 2005), česar pa kljub naraščajočim v/v razmerjem posameznih mas v našem primeru nismo zaznali.



Grafikon 4: Porazdelitev velikosti por injekcijskih mas skupine A (glede na vtisnjen volumen)



Grafikon 5: Porazdelitev velikosti por injekcijskih mas skupine B (glede na vtisnjen volumen)

Pore v masi nastanejo med procesom strjevanja, ko zrak nadomesti presežno vodo v masi in oblikuje sferične praznine (Nežerka in sod., 2014). Njihovo nastajanje je v veliki meri odvisno od v/v razmerja, saj večja vsebnost vode vpliva na večjo poroznost. Rast poroznosti, ki se je povečevala z večjo prisotnostjo metakaolina, lahko tako pripišemo sočasni rasti v/v razmerja (Thomson in sod., 2004).

Preizkušanci mas z višjo poroznostjo so obenem dosegali tudi višje tlačne trdnosti. Tovrstna korelacija je najverjetneje posledica večje vsebnosti metakaolina in s tem količine gela C-S-H in drugih hidravličnih faz, ki dosegajo večje trdnosti. To potrjuje tudi prisotnost manjših por na

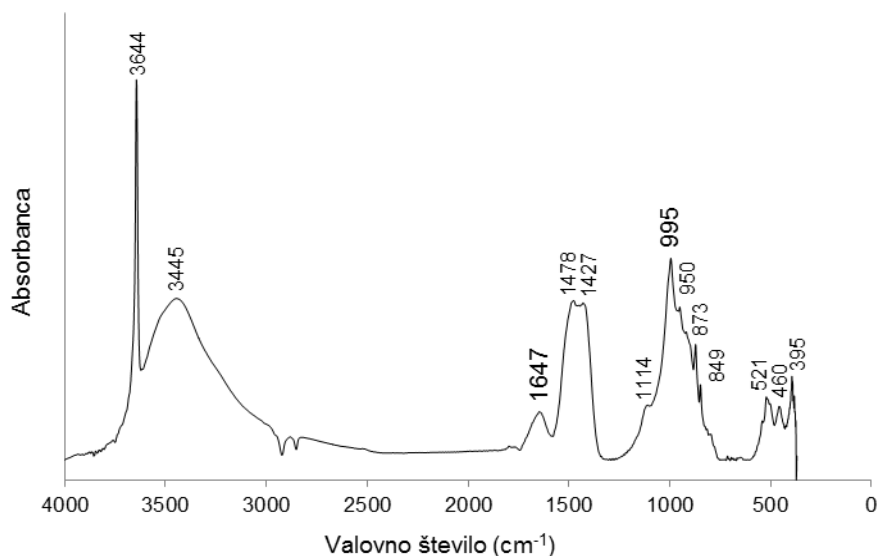
območju med 0,02 μm in 0,2 μm , ki so značilne za nastajanje C-S-H (Nežerka in sod., 2014). Poleg tega je večja poroznost mas z metakaolinom posledica prisotnosti večjega deleža majhnih por, ki nimajo tako negativnega vpliva na trdnost kot večje pore. Glede na to, da so bili preizkušanci negovani v vreči, kjer je bila prisotnost CO_2 omejena, karbonatizacija na trdnost ni bistveno vplivala.

4.3.3 Spektroskopija FTIR

Spektri FTIR injekcijskih mas po 28, 56 in 90 so podani v prilogi C. Glavni absorpcijski trakovi so se pri analizi s spektroskopijo FTIR oblikovali na območju hidratov (3300 do 3100 cm^{-1}), karbonatov (1550 do 1350 cm^{-1}) ter silikatov (1200 do 800 cm^{-1}).

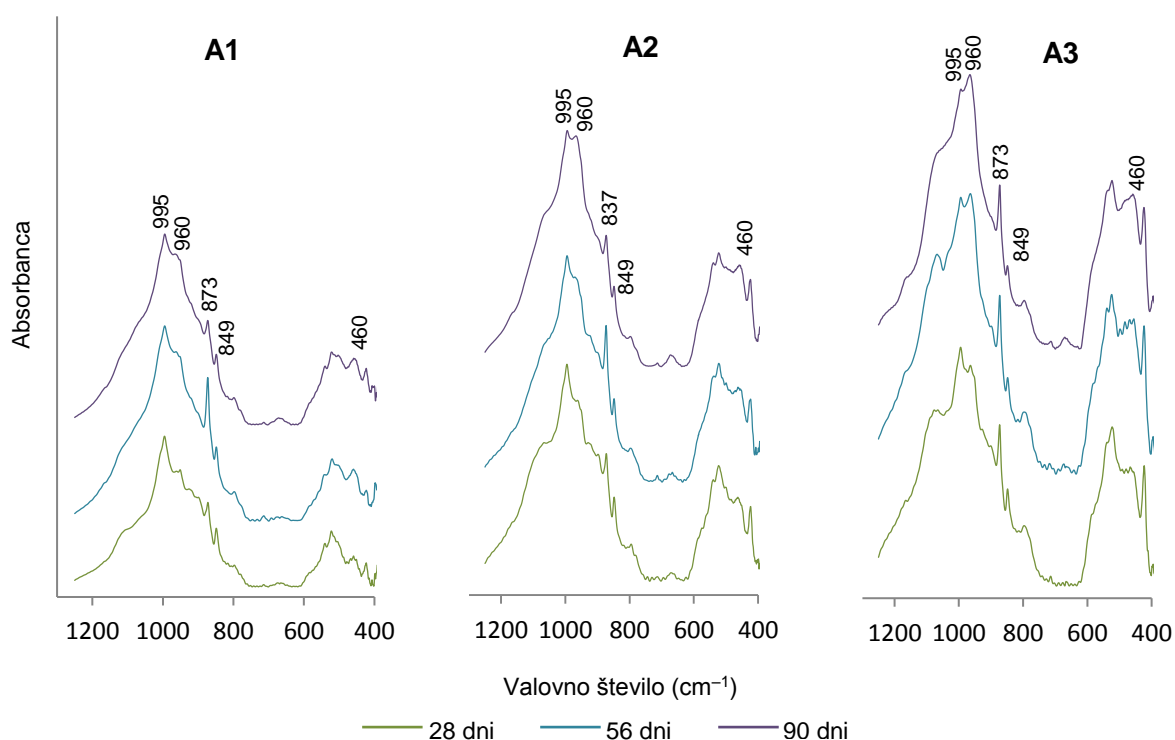
Spektri vhodnih materialov (priloga C) so pri naravnem hidravličnem apnu potrdili prisotnost portlandita (3643 cm^{-1}), kalcita (1419 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 847 cm^{-1}) ter belita (995 cm^{-1} , 519 cm^{-1}), pri metakaolinih pa se glavna trakova pojavljata pri vrednostih 1091 cm^{-1} in 1097 cm^{-1} , ki smo jih pripisali kaolinitu oz. metakaolinitu. V metakaolinu MK1 so bili prisotni tudi trakovi na območju hidratov, ki kažejo na prisotnost kaolinita (3697 cm^{-1}) in muskovita (3653 cm^{-1} , 3621 cm^{-1}).

Spekter referenčne mase NHL po 28 dneh (slika 16) je izkazal absorpcijski trak z izrazitim vrhom pri vrednosti 3644 cm^{-1} , ki je karakterističen za O-H valenčno nihanje portlandita. Širši trak na območju 3100–3400 cm^{-1} je moč pripisati O-H vibracijam vode, trak pri 1647 cm^{-1} pa kaže na deformacijo H-O-H molekul absorbirane vode (Trezza, 2007). Prisotnost karbonatov so potrdili trakovi pri vrednostih 1478 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} , 873 cm^{-1} in 849 cm^{-1} , pri čemer vrednosti 1427 cm^{-1} , 873 cm^{-1} in 848 cm^{-1} potrjujejo pristnost kalcita, 1478 cm^{-1} pa bi lahko pripisali vateritu, ki se pojavi pri karbonatizaciji past z velikim deležem apna (Fernández-Carrasco in sod., 2012). Na območju vibracij SO_4^{2-} se je pojavil trak pri vrednosti 1114 cm^{-1} , ki je karakterističen za etringit (lahko se prekriva s trakom Si-O vibracij faz C-S-H) (Horgnies in sod., 2013). Trakovi faz C-S-H se nahajajo na območju 1100–900 cm^{-1} , pojavna vrednost karakterističnega traku pa se lahko razlikuje glede na razmerje kalcija in silicija (Fernández-Carrasco in sod., 2012). V našem primeru se je trak oblikoval pri vrednosti 950 cm^{-1} , trak pri vrednosti 995 cm^{-1} pa pripada C_2S (Horgnies in sod., 2013). Trak 950 cm^{-1} s časom (po 56 in 90 dneh) ni bil več tako izrazit in je prešel v ramo pri vrednosti 962 cm^{-1} , manj izrazit pa je postal tudi trak etringita, ki se je pomaknil proti vrednosti 1118 cm^{-1} . Trakova na območju karbonatov sta se povečala, trak, ki nakazuje prisotnost vaterita, pa je bil po 90 dneh celo nekoliko večji od kalcitovega. Vaterit je polimorf CaCO_3 , ki sčasoma preide v kalcit.



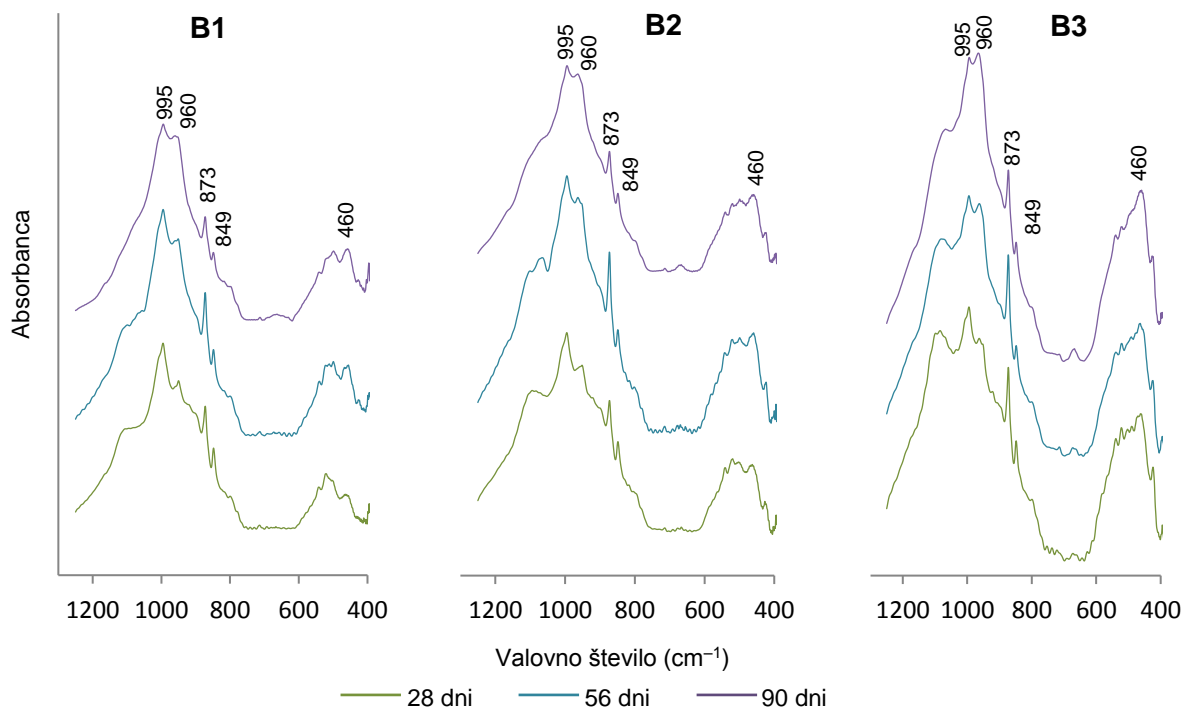
Slika 16: Spekter FTIR injekcijske mase NHL po 28 dneh

V injekcijskih masah z dodanim metakaolinom MK1 (A1–A3) sta se pri vrednostih 3671 cm^{-1} in 3543 cm^{-1} oblikovali rami, pri vrednostih 3523 cm^{-1} in 3436 cm^{-1} pa trakova, ki kažejo na nastanek novih hidratov, bolj izrazit pa je bil tudi trak kalcita (1419 cm^{-1}) v primerjavi z referenčno maso NHL kot posledica karbonatizacije. Nov trak se je pojavil tudi okrog vrednosti 1067 cm^{-1} . Še posebej izrazit je bil pri večjih deležih metakaolina (A3), s časom pa je postajal vedno šibkejši in ga tako lahko pripišemo metakaolinitu (1091 cm^{-1}), ki se je porabljal pri pucolanski reakciji. Trakova pri vrednostih 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} lahko pripišemo fazam C-S-H oz. C-A-S-H, njuna intenziteta pa je rastle z deležem metakaolina, še bolj pa se je povečevala s časom (56, 90 dni) (slika 17).



Slika 17: Spektri FTIR prikazujejo rast intenzitete trakov 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} vzorcev z MK1 (A1–A3), ki nakazujeta nastajanje hidratacijskih produktov

Trakovi na območju hidratov so se pri masah z 20 % in 30 % metakaolina MK2 (B2, B3) pojavili pri vrednostih 3526 cm^{-1} in 3445 cm^{-1} , rami pa sta se oblikovali pri 3545 cm^{-1} in 3677 cm^{-1} . Pri 10 % deležu se je poleg traku 3445 cm^{-1} oblikovala le rama pri 3523 cm^{-1} . Intenziteta traku pri 1424 cm^{-1} (kalcit) je rastle z deležem metakaolina, a je bila nekoliko manjša kot pri vzorcih z metakaolinom MK1. Vibracije pri 1073 cm^{-1} lahko pripišemo metakaolinitu, prisotnost faz C-S-H oz. C-A-S-H pa sta potrdila trakova pri vrednosti 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} . Trakovi metakaolinita in faz C-S-H oz. C-A-S-H so imeli enak trend gibanja kakor pri vzorcih z metakaolinom MK1 (slika 18).



Slika 18: Spektri FTIR prikazujejo rast intenzitete trakov 960 cm^{-1} in 460 cm^{-1} vzorcev z MK2 (B1–B3), ki nakazujeta nastajanje hidratacijskih produktov

Večje spremembe, ki smo jih pri dodajanju metakaolina (MK1 in MK2) opazili na spektrih FTIR, so se odrazile s pojavom trakov pri vrednostih 960 cm^{-1} ter 460 cm^{-1} , ki sta v obeh primerih s časom in deležem metakaolina naraščala. Formacija teh dveh trakov potrjuje nastajanje hidratacijskih faz C-S-H oz. C-A-S-H. Intenziteta traku 460 cm^{-1} je bila pri spektrih vzorcev z metakaolinom MK2 nekoliko večja kot pri vzorcih z MK1. Trak pri 3643 cm^{-1} , ki pripada portlanditu, je bil še vedno prisoten v vseh vzorcih, kljub temu da se porablja pri pucolanski reakciji, saj ta sočasno nastaja pri hidrataciji belita.

4.3.4 Rentgenska praškovna difrakcija

Mineralna sestava injekcijskih mas, določena z rentgensko praškovno difrakcijo, poleg kalcita, larnita ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), portlandita in kremena vsebuje še etringit, monokarboaluminat, hemikarboaluminat in stelerit ($(\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Prisotnost mineralov v posameznih vzorcih je natančneje podana v preglednici 12, kjer so razvidne razlike, navedene v nadaljevanju. Difraktogrami analiziranih vzorcev so podani v prilogi D.

Pri nadomestitvi apna z metakaolinom MK1 (A1–A3) so se v masah oblikovali monokarboaluminat, hemikarboaluminat in stelerit (C-A-S-H). Fazi monokarboaluminat in hemikarboaluminat sta bili prisotni v vseh masah, ne glede na delež metakaolina, je pa delež vplival na etringit, ki pri 30 % metakaolinav MK1 ni več nastajal, ter na fazo stelerita, ki se je pojavila le pri 20 % in 30 % deležu MK1. Spremljanje vzorcev v različnih terminih je pokazalo, da hemikarboaluminat v masi A1 po 90 dneh ni več prisoten, v mineralni strukturi preostalih vzorcev pa znotraj izbranih terminov ni bilo večjih sprememb.

Monokarboaluminat in hemikarboaluminat sta glede na referenčno maso NHL nastala tudi pri nadomestitvi apna z metakaolinom MK2 (B1–B3). Monokarboaluminat je bil prisoten pri vseh deležih nadomestitve, hemikarboaluminat pa se je, sicer v manjših količinah, pojavil pri 20 % in 30 % deležu metakaolina MK2 (B2, B3), pri 10 % deležu (B1) pa smo ga zaznali le po 56 dneh. Razen v masi B1 se mineralna sestava znotraj spremljanih terminov prav tako ni bistveno spreminjala.

Kalcit, portlandit, belit in kremen so bili prisotni v vseh injekcijskih masah predvsem kot ostanek vhodnih materialov oz. kot posledica karbonatizacije (kalcit) in hidratacije (portlandit). Morebitnih C-S-H nismo zaznali zaradi njihove slabe kristaliničnosti.

Preglednica 12: Prisotnost posameznih mineralnih faz v injekcijskih masah po 28, 56 in 90 dneh

Injekcijska masa	CC	Q	β -C ₂ S	CH	Ett	Hc	Mc	stelerit
NHL	28 dni	+	+	+	+	–	–	–
	56 dni	+	+	+	+	–	+	–
	90 dni	+	+	+	+	–	–	–
A1	28 dni	+	+	+	+	+	+	–
	56 dni	+	+	+	+	+	+	–
	90 dni	+	+	+	+	+	+	–
A2	28 dni	+	+	+	+	+	+	•
	56 dni	+	+	+	+	+	+	+
	90 dni	+	+	+	+	+	+	•
A3	28 dni	+	+	+	+	–	+	+
	56 dni	+	+	+	+	–	+	+
	90 dni	+	+	+	+	–	+	+
B1	28 dni	+	+	+	+	–	+	–
	56 dni	+	+	+	+	•	+	–
	90 dni	+	+	+	+	–	+	–
B2	28 dni	+	+	+	+	•	+	–
	56 dni	+	+	+	+	•	+	–
	90 dni	+	+	+	+	•	+	–
B3	28 dni	+	+	+	+	+	+	–
	56 dni	+	+	+	+	•	+	–
	90 dni	+	+	+	+	•	+	–

Legenda: + prisoten, • prisoten v majhnih količinah, – ni prisoten; CC – kalcit, Q – kremen, β -C₂S – larnit, CH – portlandit, Ett – etringit, Hc – hemikarboaluminat, Mc – monokarboaluminat.

Uporaba različnih metakaolinov pri pripravi injekcijskih mas se je v mineralni sestavi odrazila predvsem v oblikovanju stelerita, ki je nastal le pri nadomestitvi apna z metakaolinom MK1, ki ima poleg večje specifične površine tudi nekoliko večjo vsebnost Al₂O₃ v primerjavi z MK2. Prisotnost stelerita je bila večja pri deležih 20 % in 30 %, pri 10 % deležu pa stelerit ni nastal. Poleg tega so se vzorci glede na različen metakaolin, uporabljen v masah, razlikovali v prisotnosti hemikarboaluminata, ki je bil v vzorcih z MK2 prisoten v precej manjših količinah

kakor v vzorcih z MK1, ter v fazi etringit, ki je pri 30 % deležu prisoten le pri vzorcih z metakaolinom MK2.

Primarni etringit začne nastajati že v prvih urah hidratacije, njegov nastanek pa je odvisen predvsem od razmerja aluminatov in sulfatov (Žemlička in sod., 2015). Njegovo odsotnost v masah A3 bi lahko pripisali pH-vrednosti medija (pripravljenih mas), ki bi lahko bila nekoliko višja zaradi večje vrednosti kalija v MK1. Etringit namreč pri višjih pH-vrednostih (višjih od 13,6) postane nestabilen in začne pri večjih koncentracijah ionov OH^- razpadati, posledično pa ob prisotnosti CO_2 nastajajo monokarbonati in portlandit (Stark in Bollmann, 2016). Zaradi prisotnosti Al_2O_3 je v našem primeru nastal monokarboaluminat, razpadu etringita pa bi lahko pripisali tudi nastanek stelerita. Odsotnost etringita v A3 se je odrazila tudi v tlačni trdnosti. Vse mase, pri katerih smo zaznali prisotnost etringita, so namreč imele do 90. dne bolj ali manj enakomeren prirast tlačne trdnosti, pri masah A3 pa se je ta po 56 dneh ustavila, kar bi lahko pripisali odsotnosti etringita.

Kalcit v injekcijskih masah je vplival tudi na nastanek hidratov, kot sta monokarboaluminat in hemikarboaluminat. Karboaluminatne faze, med katere ju uvrščamo, so namreč rezultat reakcije med C-A-H (kalcijevi aluminat hidrati) ter kalcitom. Hemikarboaluminat se oblikuje v zgodnji fazi hidratacije, s časom pa preide v stabilno fazo monokarboaluminat (Ipavec in sod., 2011). Ta trend se je pokazal pri vzorcih A (intenziteta pika), majhna prisotnost hemiakrboaluminata v vzorcih B pa je prav tako potrdila, da je ta pri večini že prešel v stabilno fazo. Nestabilnost hemikarboaluminata povzročajo predvsem presežne količine kalcita, zelo pa je občutljiv tudi na atmosferski CO_2 .

Pogosto se pri reakciji metakaolina s portlanditom oblikuje tudi faza straetlingita (C_2ASH_8) (Gameiro in sod., 2012). Ta nastane v odsotnosti apna, in to kot rezultat interakcije C-S-H, C-A-H in silicija v metakaolinu, njegova transformacija v hidrogranat/katoit pa lahko poveča poroznost, zmanjša tlačno trdnost ter povzroči popolno degradacijo materiala (Gameiro in sod., 2012). Vzorce smo preverili tudi na prisotnost te faze, a ni bila prisotna v nobenem izmed njih, kar kaže, da količina 30 % metakaolina še ni bila prevelika. Prav tako pa v nobenem vzorcu ni bila prisotna Friedlova sol (CI-AFm), ki bi lahko nastala zaradi klora, prisotnega v vodi.

5 DISKUSIJA

V injekcijskih masah je v okviru vezanja in strjevanja prihajalo do treh procesov – karbonatizacije, hidratacije in pucolanske reakcije. S tem ko smo vzorce negovali v polietilenskih vrečah, smo sicer nekoliko spodbudili proces hidratacije in pucolanske reakcije, istočasno pa omejili proces karbonatizacije, kar je primerljivo z okoljem v notranjosti zidu.

Izboljšanje lastnosti referenčne injekcijske mase NHL z dodajanjem metakaolina, predvsem prirast zgodnje tlačne trdnosti, lahko tako v največji meri pripišemo hidratacijskim produktom. Njihova prisotnost se je nakazala že pri analizi poroznosti. Čeprav se je ta z večjo prisotnostjo metakaolina povečevala, to ni vplivalo na zmanjšanje tlačne trdnosti, saj je obenem nastajalo tudi več hidratacijskih produktov, povečan delež por pa je bil posledica oblikovanja manjših por, ki so značilne za hidrate. Zaradi prisotnosti belita v NHL so hidratacijski produkti sicer nastajali tudi v referenčni masi, z dodatkom metakaolina pa smo njihov delež še povečali.

Prisotnost hidratacijskih produktov je potrdila tudi analiza vzorcev s spektroskopijo FTIR, iz katere je bilo razvidno, da se količina teh povečuje z večjim deležem metakaolina in s časom. Ker je bilo v vrečah tudi nekaj CO₂, je ob tem potekala tudi karbonatizacija, pri čemer sta nastajala kalcit in vaterit. Čeprav se portlandit porablja pri pucolanski reakciji, je spektroskopija FTIR potrdila njegovo prisotnost v vseh preiskanih vzorcih. S časom je delež portlandita sicer nekoliko upadel, ni pa v nobeni izmed mas popolnoma izginil, saj je sočasno nastajal pri hidrataciji belita (C₂S).

Porazdelitev por je nakazala, da nekoliko več hidratacijskih produktov nastaja pri dodajanju MK1, ki vsebuje več Al₂O₃ in nima znatnih količin nereaktivnega mullita kot MK2. To se je odrazilo tudi v nekoliko večjih začetnih trdnostih, kar pa bi lahko pripisali tudi večji specifični površini MK1 po BET. Pri večjih deležih MK1 je nastal tudi stelerit, ni pa bil več prisoten etringit, kar je najverjetneje botrovalo temu, da se je rast tlačne trdnosti v vzorcih A3 ustavila pri 56 dneh. Pri uporabi različne vrste metakaolina ni bilo večjih razlik v lastnostih svežih injekcijskih mas, prav tako pa na njih ni vplival različen delež metakaolina z izjemo potrebe po vodi.

6 ZAKLJUČEK

Da bi natančneje določili vpliv metakaolina na injekcijske mase, pripravljene z NHL, smo del NHL nadomestili z metakaolinom v treh različnih deležih. Želeli smo ugotoviti, do katere mere je s tem ukrepom možno izboljšati lastnosti injekcijskih mas, ter določiti optimalni delež metakaolina v masah. V ta namen smo uporabili dva različna metakaolina in s tem preverili tudi vpliv vrste metakaolina na lastnosti injekcijskih mas.

Pri pripravi injekcijskih mas smo količino vode dodajali toliko časa, da so vse mase dosegle zahtevano pretočnost. Iz pripadajočih v/v razmerij je bilo razvidno, da metakaolin povečuje potrebo po vodi. Kljub temu so bile vse injekcijske mase dobro odporne proti izločanju vode in stabilne. Prisotnost metakaolina je povečala vodozadržnost pripravljenih mas, ni pa imela večjega vpliva na spremembo prostornine. Vodozadržnost se je približno enako povečala pri vseh masah z metakaolinom, kar pomeni, da delež metakaolina na to lastnost ni imel večjega vpliva. Prav tako pa ni bilo večjih razlik glede na vrsto dodanega metakaolina. Merjenje spremembe prostornine je pokazalo pojav krčenja, ki se je pri vseh masah gibalo okrog 1 %. Glede na to, da deleža vode v masah nismo manjšali s pomočjo plastifikatorja ali superplastifikatorja, s čimer bi lahko dosegli bistveno manjše krčenje, so mase izkazale dober rezultat.

Spremljanje tlačne trdnosti v treh terminih je pokazalo, da prisotnost metakaolina povečuje tlačno trdnost injekcijskih mas in pripomore k hitrejšemu strjevanju. Nadomeščanje NHL z metakaolinom je vplivalo predvsem na višje vrednosti zgodnjih tlačnih trdnosti, kriterij tlačne trdnosti, ki ga za injekcijske mase podaja Uranjek (2011), pa so mase dosegle po 90 dneh (z izjemo referenčne mase NHL). Čeprav so injekcijske mase dosegle zadovoljivo trdnost, pa vrednosti nikakor niso primerljive s tistimi, ki jih dosegajo cementne mase – so bistveno nižje. To pa še ne pomeni, da z njimi ne bi mogli ustrezno utrditi zidu, saj na učinkovitost utrditve bolj kot tlačna trdnost injekcijske mase vpliva njena sprijemna trdnost. Nekoliko večje trdnosti, ki so jih dosegle mase z metakaolinom MK1, lahko pripišemo predvsem višji specifični površini metakaolina ter manjši vsebnosti nereaktivnega mullita. Najbolj optimalne rezultate so mase dosegle pri 20 % deležu nadomestitve NHL z metakaolinom. Nadaljnje povečanje namreč ni bistveno izboljšalo zgodnjih vrednosti tlačne trdnosti in ostalih lastnosti. Po 90 dneh so se tlačne trdnosti pripravljenih injekcijskih mas precej izenačile.

Z večjim deležem metakaolina se je poroznost sicer rahlo povečevala, zaradi nastanka hidratacijskih produktov z večjo trdnostjo pa kljub temu ni prišlo do padca tlačne trdnosti. Vrsto hidratacijskih produktov smo določili s spektroskopijo FTIR ter jih natančneje opredelili z rentgensko praškovo difrakcijo. Poleg C-S-H smo v masah zasledili še nastanek etringita, monokarboaluminata in hemikarboaluminata, pri masah z MK1 pa se je pojavil še C-A-S-H stelerit.

Na podlagi lastnosti, ki so jih izkazale obravnavane injekcijske mase, lahko ugotovimo, da je mogoče s kombinacijo metakaolina in NHL pripraviti stabilne mase, ki imajo potencial doseganja dobrih mehanskih lastnosti ter obdelavnosti. Injekcijske mase na osnovi NHL pa ob prisotnosti metakaolina tudi hitreje dosežejo višje vrednosti tlačne trdnosti. Ker taka kombinacija mineralnih veziv izpolnjuje tudi zahteve glede kompatibilnosti z originalnimi

materiali objektov kulturne dediščine, je primerna za uporabo pri obnovah zgodovinskih zidanih konstrukcij, pa tudi za pripravo različnih materialov ali malt, primernih za konservatorsko-restavratorske posege.

Za uporabo v praksi bi bilo treba v pripravljenih masah zmanjšati predvsem količino vode in s tem zmanjšati krčenje. Manjše v/v razmerje bi izboljšalo tudi druge lastnosti injekcijskih mas (poroznost, trdnost). Količino vode v masah oz. v/v razmerje, ne da bi pri tem bistveno vplivali na pretočnost, bi lahko nekoliko zmanjšali z dodajanjem polnil (kalcitna oz. kremenčeva moka), predvsem pa z uporabo kemijskih dodatkov tipa plastifikator ali superplastifikator.

VIRI

Allen, G., Allen, J., Elton, N., Farey, M., Holmes, S., Livesey, P., Radonjic, M. 2003. Hydraulic lime mortar for stone, brick and block masonry. Shaftesbury, Donhead: 84 str.

Arandigoyen, M., Bernal, J. P., López, M.B., Alvarez, J. 2005. Lime-pastes with different kneading water: Pore structure and capillary porosity. *Applied Surface Science* 252: 1449–1459.

de Azeredo, A., Struble, L., Carneiro, A. 2014. Microstructural characteristics of lime-pozzolan pastes made from kaolin production wastes. *Materials And Structures/Materiaux Et Constructions*, 48, 7: 2123–2132.

Banfill, P.F.G., Forster, A.M., MacKenzie, S., Pinilla Sanz, M., Szadurski E.M., Torney, C. 2014. Natural hydraulic limes for masonry repair: hydration and workability. 34th Cement and Concrete Science Conference, University of Sheffield, September 14-17, 2014. Sheffield, United Kingdom: p. 451–454.

Bergant M., Dolinšek B., 2006. Utrjevanje kamnitih in opečno-kamnitih zidov z injektiranjem. *Gradbenik*, 2/2006: str. 35–38.

Biçer-Şimşir, B., Rainer L. 2011. Evaluation of lime-based hydraulic injection grouts for the conservation of architectural surfaces: a manual of laboratory and field test methods. Los Angeles, The Getty Conservation Institute: 105 str.

Bras, A., Gião, R., Lúcio, V., Chastre, C. 2013. Development of an injectable grout for concrete repair and strengthening. *Cement and Concrete Composites* 37: 185–195.

Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales L.M., Martínez-Ramírez S. 2012. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. V: Theophanides, T. (ur.). *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech: 371–382 str.

<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-scienceengineering-and-technology/infrared-spectroscopy-of-cementitious-materials>. (Pridobljeno 15. 3. 2016.)

Gameiro, A., Silva, A., Veiga, M., Velosa, A. 2012. Lime-metakaolin hydration products: a microscopy analysis. *Materiali in tehnologije*, 46, 2: 145–148.

García Maté, M. 2014. Processing and characterisation of calcium sulphoaluminate (CSA) eco-cements with tailored performances. Doktorska Disertacija. Málaga, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias (samozaložba M. García Maté): 194 str.

Giesche, H. 2006. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle and Particle Systems Characterization*, 23, 1: 9–19.

Grilo, J., Santos Silva, A., Faria, P., Gameiro, A., Veiga, R., Velosa, A. 2014. Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions. *Construction And Building Materials*, 51: 287–294.

Horgnies, M., Chen, J., Bouillon, C. 2013. Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. *WIT Transactions On Engineering Sciences*, 77: 251–262.

Ipavec, A., Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V., Maček, J., Meden, A. 2011. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. *Journal Of The American Ceramic Society*, 94, 4: 1238–1242.

Jones, T.R. 2002. Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. V: Barnes, P. (ur.), Bensted, J. (ur.). *Structure and performance of cements*, 2. natis. London, New York, Spon Press: str. 372–398.

Kalagri, A., Miltiadou-Fezans, A., Vintzileou, E. 2010. Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures. *Materials and Structures*, 43, 8: 1135–1146.

Kikelj, K. 2006. Vpliv vrste apna, dodatkov in tehnik izdelave na karakteristike apnenih fasad. *Diplomsko delo*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba K. Kikelj): 128 str.

Lanas, J., Pérez Bernal, J., Bello, M., Alvarez Galindo, J. 2004. Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement And Concrete Research*, 34: 2191–2201.

Mathur, S. 2016. Understanding the benefits of high reactivity metakaolin. Engelhard Corporation.
<http://static.monolithic.com/pdfs/metamax/benefits-hrm.pdf>. (Pridobljeno 29. 4. 2016.)

Müller, U., Miccoli, L., Fontana, P. 2016. Development of a lime based grout for cracks repair in earthen constructions. *Construction And Building Materials*, 110: 323–332.

Neville, A., Brooks, J.J. 1987. *Concrete technology*. Harlow, UK, Longman Group Limited: 442 str.

Nežerka, V., Slížková, Z., Tesárek, P., Plachý, T., Frankeová, D., Petráňová, V. 2014. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust. *Cement and Concrete Research*, 64: 17–29.

Pavlík, V., Užáková, M. 2016. Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zeolite mortars. *Construction and Building Materials*, 102: 14–25.

Siddique, R., Khan, M. 2011. *Supplementary Cementing Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 287 str.

Ramezianpour, A. A. 2014. Cement replacement materials: Properties, Durability, Sustainability. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 336 str.

Springfield, T. 2011. Application of FTIR for quantification of alkali in cement. Magistrsko delo. Texas, University of North Texas (samozaložba T. Springfield): 58 str.

http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc84280/m2/1/high_res_d/thesis.pdf. (Pridobljeno 25. 6. 2016.)

Stark, J., Bollmann, K. 2016. Delayed Ettringite Formation in Concrete. Bauhaus-University Weimar, Germany: 25 str.

<http://www.betong.net/ikbViewer/Content/738949/doc-23-2.pdf>. (Pridobljeno 15. 7. 2016.)

Stock, M. 2008. Brickwork. V: Forsyth, M. (ur.). Materials and Skills for Historic Building Conservation. Oxford, Blackwell Publishing Ltd: 46–55. str.

Stokić, S. 2010. Obdelava nanodelcev titanovega dioksida rutilne kristalne strukture. Diplomsko delo. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo (samozaložba S. Stokić): 47 str.

Suherman, P.H. 2002. Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker. Powder Diffraction 17: str. 178.

Uranjek, M. 2011. Propadanje in trajnostna obnova ovoja stavbne dediščine. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba M. Uranjek): 261 str.

Uranjek, M. 2008. Problematika injektiranja zidov objektov kulturne dediščine. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba M. Uranjek): 166 str.

Trezza, M. A. 2007. Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions. Materials Research, 10, 4: 331–334.

Tomažević M., Weiss P., Velechovsky T., Apih V., 1989. Študija možnosti injektiranja kamnitih zidov. Ljubljana, ZRMK Ljubljana: 97 str.

Thomson, M., Lindqvist, J.E., Elsen, J, Groot, J. W. P. 2004. Porosity of historic mortars. V: Proceedings of the 13th International Brick/Block Masonry Conference: Amsterdam, July 4-7, 2004. Eindhoven, Eindhoven University of Technology: p. 977–987.
<http://www.hms.civil.uminho.pt/ibmac/2004/232.pdf>. (Pridobljeno 23. 4. 2016.)

Žemlička, M., Kuzielová, E., Kuliffayová, M., Tkacz, J., Palou, M. 2015. Study of hydration products in the model systems metakaolin-lime and metakaolin-lime-gypsum. Ceramics-Silikáty, 59, 4: 283–291.

Válek, J., van Halem, E., Viani, A., Pérez-Estébanez, M., Ševčík, R., Šašek, P. 2014. Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes. *Construction And Building Materials*, 66: 771–780.

Valluzi, M.R., da Porto, F., Modena, C. 2003. Grout requirements for the injection of stone masonry walls. V: *ICPCM-A New Era of Building*. Cairo, Egypt, Feb. 18-20, 2003: p. 1–10.

Vintzileou, E. 2007. Grouting of three-leaf masonry: experimental results and prediction of mechanical properties. V: *Proceedings of the CIAS International Seminar: Evoluzione nella sperimentazione per le costruzioni*. Cipro: p. 171–190.

Winter, N. B. 2012. *Understanding Cement: An Introduction to Cement Production, Cement Hydration and Deleterious Processes in Concrete*. Woodbridge, Suffolk, WHD Microanalysis Consultants: 206 str.

Young, R. 2008. Lime-based plasters renders and washes. V: Forsyth, M. (ur.). *Materials and Skills for Historic Building Conservation*. Oxford, Blackwell Publishing Ltd: 56–91 str.

Zeng, Q., Li, K., Fen-chong, T., Dangla, P. 2012. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. *Cement and Concrete Research*, 42, 1: 194–204.

STANDARDI:

SIST EN 197-1:2011 Cement – 1. del: Sestava, zahteve in merila skladnosti za običajne cemente.

SIST EN 459-1:2010 Gradbeno apno – 1. del: Definicije, zahteve in merila skladnosti.

SIST EN 459-2:2010 Gradbeno apno – 2. del: Metode preskušanja.

SIST EN 445:1996 Injekcijska masa za prednapete kable – Preskusne metode.

SIST EN 447:1996 Injekcijska masa za prednapete kable – Osnovne zahteve.

prEN 1015-8:1999 Metode preskušanja zidarske malte – 8. del: Določevanje zadrževanja vode sveže malte.

SIST EN 1015-11:1999 Metode preskušanja zidarske malte – 11. del: Določevanje upogibne in tlačne trdnosti strjene malte.

DRUGI VIRI:

St. Astier, 2016

<http://www.stastier.co.uk/nhl/info/hydraul.htm>. (Pridobljeno 15. 4. 2016.)

Ta stran je namenoma prazna

SEZNAM PRILOG:

- Priloga A: Tehnični listi vhodnih materialov**
- Priloga B: Seznam kartic, uporabljenih pri določanju mineralnih faz**
- Priloga C: Spektri FTIR vzorcev vhodnih materialov in preiskovanih injekcijskih mas**
- Priloga D: Difraktogrami vzorcev vhodnih materialov in preiskovanih injekcijskih mas**

Priloga A: Tehnični listi vhodnih materialov

NHL Chaux blanche Nathural proizvajalca Lafarge



NHL 3,5 CE
EN 459-1



CE certificate number :
0333-CDP-33401

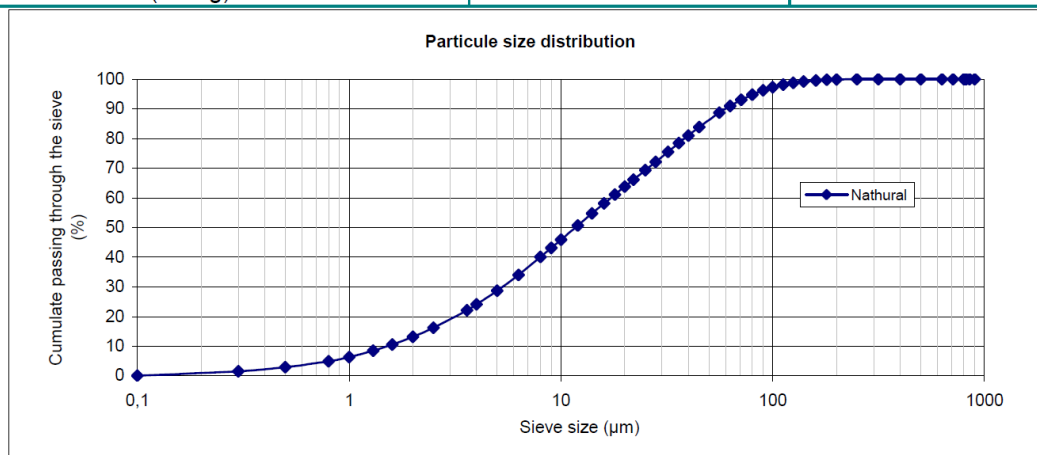
Composition

Natural Hydraulic Lime **100%**

Burning temperature around 1000 °C

Physical and mechanical properties

	Average values	
Water demand (%)	45	ACCORDING TO EN 459-2
Initial Setting Time (min)	350	
Final Setting time (min)	500	
28 day compressive strength (Mpa)	5	
Bulk density (kg/dm ³)	0,6	
Residue 0,09 mm (%) w/w	2	
Residue 0,2 mm (%) w/w	0,3	
Free lime (%CaO)	44	
Color : L*	92	Colorimeter
Blaine fineness (cm ² /g)	11000	Blainemeter



Chemical properties (%)

SiO ₂	13	XRF
Al ₂ O ₃	0,6	
Fe ₂ O ₃	0,2	
CaO	67	
MgO	0,5	
SO ₃	0,8	
K ₂ O	0,1	
Na ₂ O	0,05	
Free Water	0,7	ACCORDING TO EN 459-2
Loss of ignition (950 °C)	17	ACCORDING TO EN 459-2
C3A	1,4	Semi-quantitative XRD

These values, extracted from our autocontrol are used to verify the conformity of our product to the standards specifications and provide an indication for additional characteristics. They are not undertakings a engagement on ongoing results.

Metakaolin Metaver M proizvajalca Newchem



Product information

Metaver™ M

**Thermal treated pure kaolin (metakaolin)
pozzolanic hardening admixture for cementitious building materials**

Description

Metaver™ M is produced by calcination of concentrated kaolin and is a slightly reddish, mostly amorphous aluminosilicate reacting with Portlandite (calcium hydroxide) to build cementitious CSH-phases.

Chemical composition (M.-%)

SiO ₂	52-54	CaO	< 0,5
Al ₂ O ₃	41-44	MgO	< 0,4
Fe ₂ O ₃	< 1,5	Na ₂ O	< 0,1
TiO ₂	< 1	K ₂ O	< 2

Physical characteristics

Specific density	2,6	g/cm ³
Specific surface (Blaine)	ca. 24 000	cm ² /g
Specific surface (BET)	ca. 12	m ² /g
Colour	cream	
Whiteness (Dr. Lange)	ca. 75	
Apparent density loose	0,35 – 0,40	g/cm ³
tapped	0,45 – 0,52	g/cm ³
Particle size distribution (laser Granulometry)		
d ₅₀	3,8 - 4,8	µm
d ₉₀	9 - 15	µm

Function

Metaver™ M is mostly composed of the mineral Kaolinit – a layered silicate mineral with a distance of 7,2 Å between the layers. Between the layers of SiO₂ and Al₂O₃ in proportions of 1:2 water is imbedded in the layers that can be evaporated through heat treatment by calcination. The kaolin is then activated.



Portland cement develops ca. 25 % calcium hydroxide (free lime) in its hydration. This alkaline by-product is very soluble and is primarily attacked and dissolved in the presence of acids or sulphates.

Metaver™ M special feature is its capacity to bind large amount of free lime in the form of stable CSH-phases. Speed and amount of this reaction may be controlled through chemical and construction adequate methods

In relation to its reactivity **Metaver™ M** can be qualified as „**very rapid**“. Together with lime and water the setting will occur in about 2 hours (method Newchem).

Application

Metaver™ M is a pozzolanic mineral additive that may improve many performances of hydraulic cementitious mortars, concrete and analogous products.

Metaver™ M is easily mixed in and gives a soft plastic consistence that is easy to work. Through its particle size distribution no big increase in water demand is given.

Metaver™ M has shown its advantages in applications where strength, density and resistance are requested.

In the following applications **Metaver™ M** has been shown to be very useful:

Plasticity	shot-creet, repair mortars, coatings
Stability	self compacting concrete and mortars, selfleveling compounds
Strength	renders based on lime and cement
Lime binding	tile adhesive, coating of water pipes and reservoirs
Resistance	coatings of waste water or see water constructions
Pigmentation	better dispersion in precast or visible concrete
Efflorescence	roofing tiles, facade precast
Durability	improved alkali silicate reaction

Dosage 5 to 15 % replacement of cement by weight.

Stability unlimited in dry conditions.

Storage in protected and dry rooms.

Packaging in bags 20kg, big bags of 1000 kg or bulk.

The above information and recommendations are based upon our experience and are offered merely for advice. They do not absolve the consumer from making his own tests. Responsibility for damage arising from the use of our products cannot be derived from the recommendations given. The observance of any intellectual property rights of third parties is the responsibility of the consumer in each case.

MDS Metaver M 2013-1 – e



Metakaolin Metaver N proizvajalca Newchem



Product information (provisional)

Metaver™ N

Thermal treated pure kaolin (metakaolin)
pozzolanic hardening admixture for cementitious building materials

Description

Metaver™ N is produced by calcination of concentrated kaolin and is a slightly reddish, mostly amorphous aluminosilicate reacting with Portlandite (calcium hydroxide) to build cementitious CSH-phases.

Chemical composition (M.-%)

SiO ₂	52-54	CaO	< 0,5
Al ₂ O ₃	41-44	MgO	< 0,4
Fe ₂ O ₃	< 1,5	Na ₂ O	< 0,1
TiO ₂	< 1,0	K ₂ O	< 2,0

Physical characteristics

Specific density		2,6	g/cm ³
Particle size distribution	d ₅₀	~ 3,4-4,5	µm
	d ₉₅	~ 12-18	µm
Specific surface (Blaine)		ca. 22 000	cm ² /g
Specific surface (BET)		ca. 18	m ² /g
Colour		white	
Whiteness (Dr. Lange)		ca. 87	
Apparent density freely settled		0,32 - 0,37	g/cm ³
	tapped	0,45 - 0,52	g/cm ³

Function

Metaver™ N is mostly composed of the mineral Kaolinit – a layered silicate mineral with a distance of 7,2 Å between the layers. Between the layers of SiO₂ and Al₂O₃ in proportions of 1:2 water is imbedded in the layers that can be evaporated through heat treatment by calcination. The kaolin is then activated.

Portland cement develops ca. 25 % calcium hydroxide (free lime) in its hydration. This alkaline by-product is very soluble and is primarily attacked and dissolved in the presence of acids or sulphates.

Metaver™ N special feature is its capacity to bind large amount of free lime in the form of stable CSH-phases. Speed and amount of this reaction may be controlled through chemical and construction adequate methods

In relation to its reactivity Metaver™ N can be qualified as „rapid“. Together with lime and water the setting will occur in about 4 hours (method Newchem).



Application

Metaver™ N is a pozzolanic mineral additive that may improve many performances of hydraulic cementitious mortars, concrete and analogous products.

Metaver™ N is easily mixed in and gives a soft plastic consistence that is easy to work. Through its particle size distribution no big increase in water demand is given.

Metaver™ N has shown its advantages in applications where strength, density and resistance are requested.

In the following applications Metaver™ N has been shown to be very useful:

Plasticity	shot-crete, repair mortars, coatings
Stability	self compacting concrete and mortars, selfleveling compounds
Strength	renders based on lime and cement
Lime binding	tile adhesive, coating of water pipes and reservoirs
Resistance	coatings of waste water or sea water constructions
Pigmentation	better dispersion in precast or visible concrete
Efflorescence	roofing tiles, facade precast
Durability	improved alkali silicate reaction

Dosage

5 to 15 % replacement of cement by weight.

Stability

unlimited in dry conditions.

Storage

in protected and dry rooms.

Packaging

in big bags of 1000 kg or bulk.

The above information and recommendations are based upon our experience and are offered merely for advice. They do not absolve the consumer from making his own tests. Responsibility for damage arising from the use of our products cannot be derived from the recommendations given. The observance of any intellectual property rights of third parties is the responsibility of the consumer in each case.

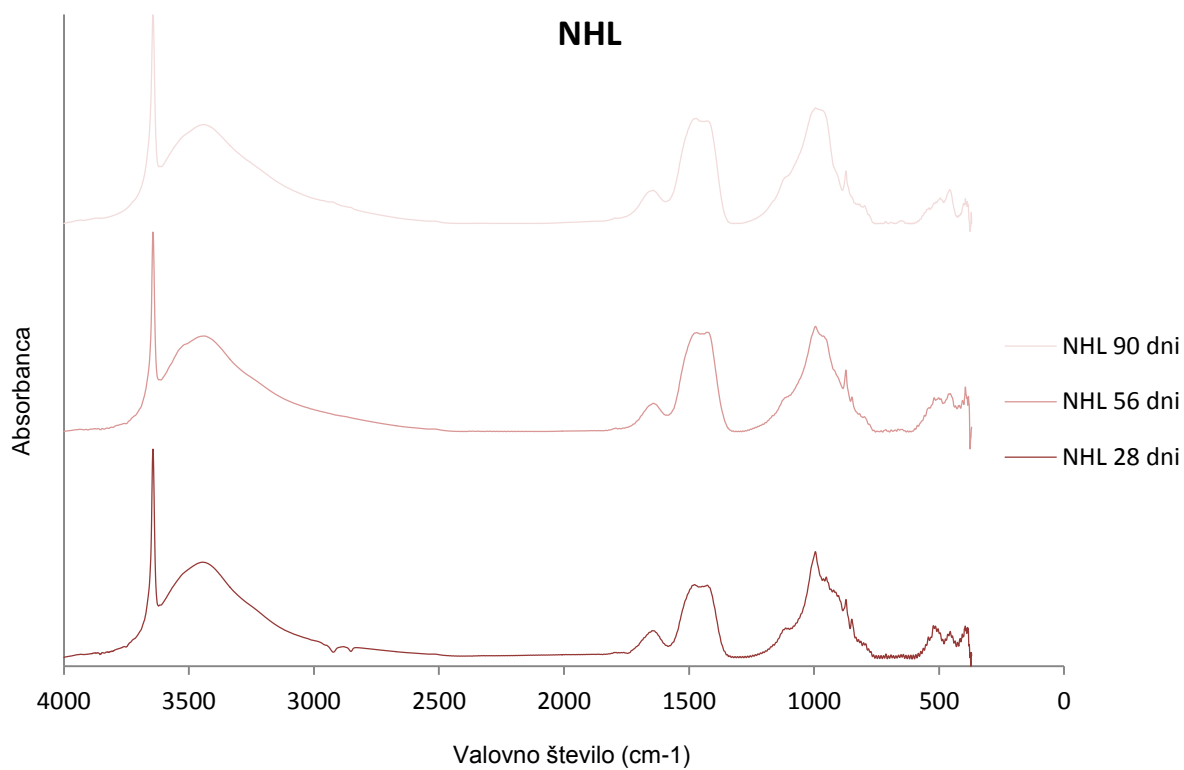
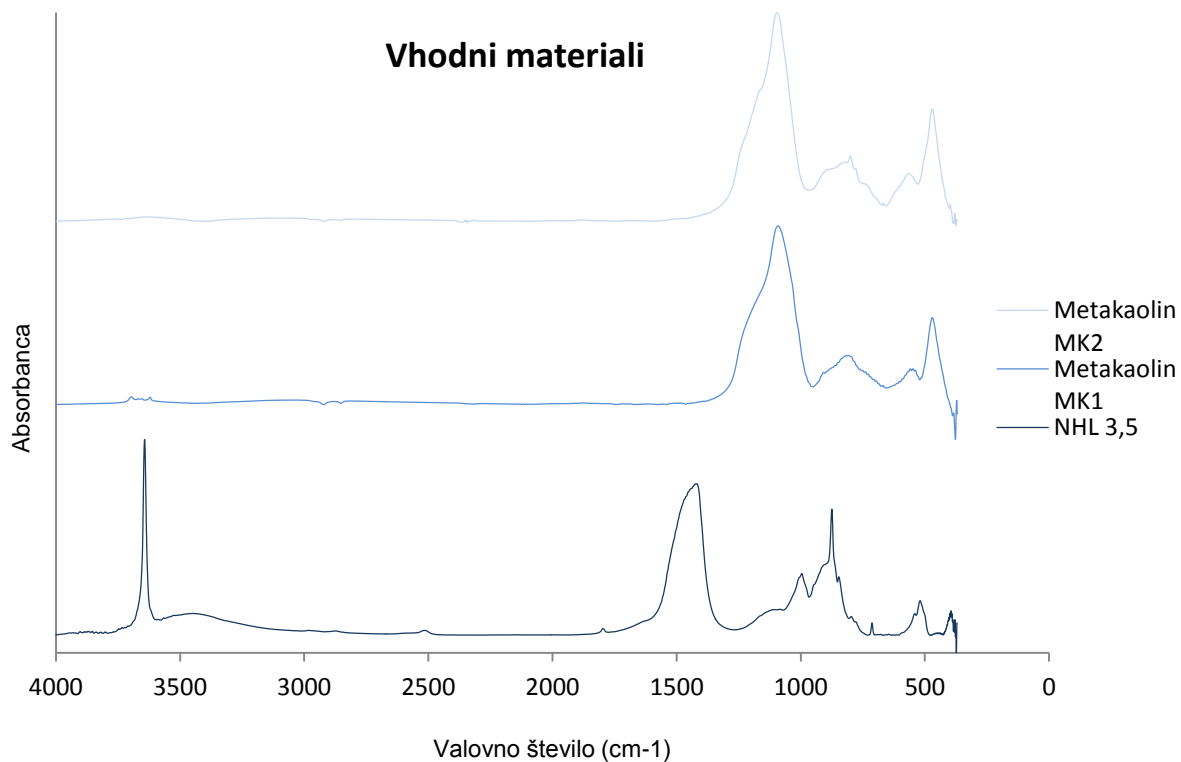
PInfo MN 2009-01 – v1e

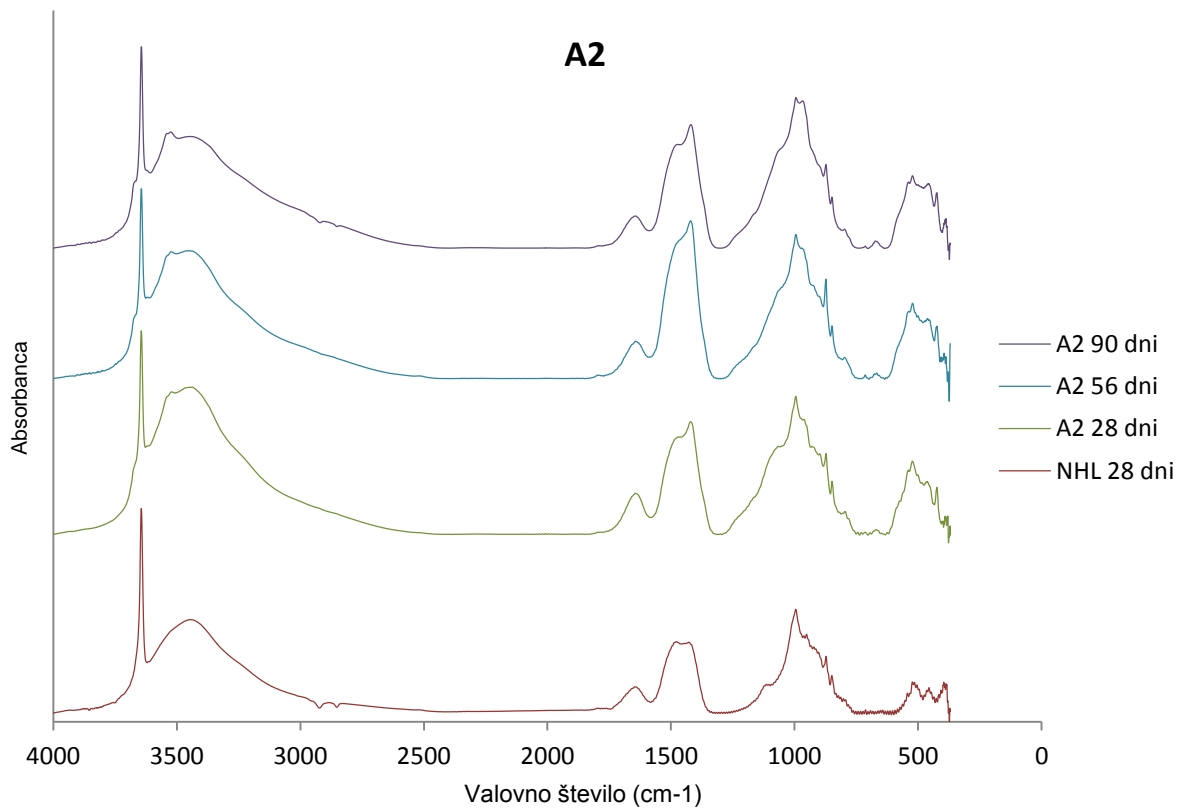
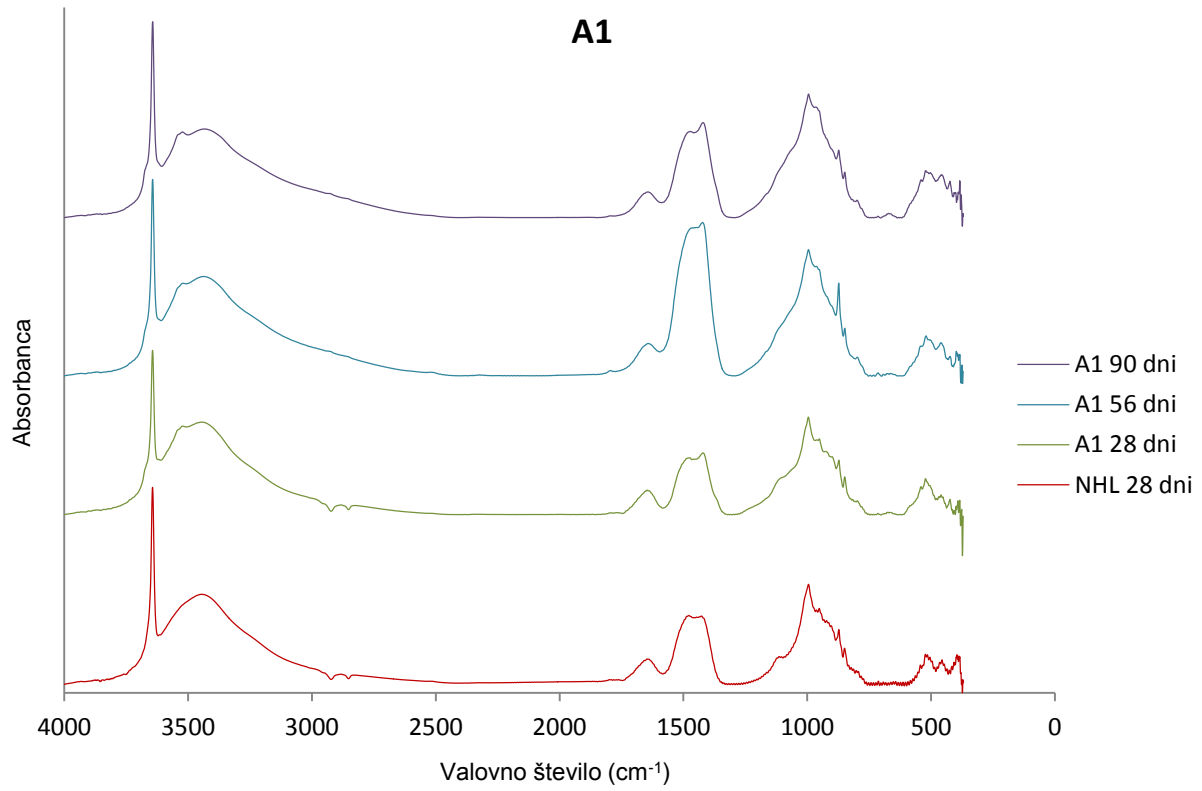


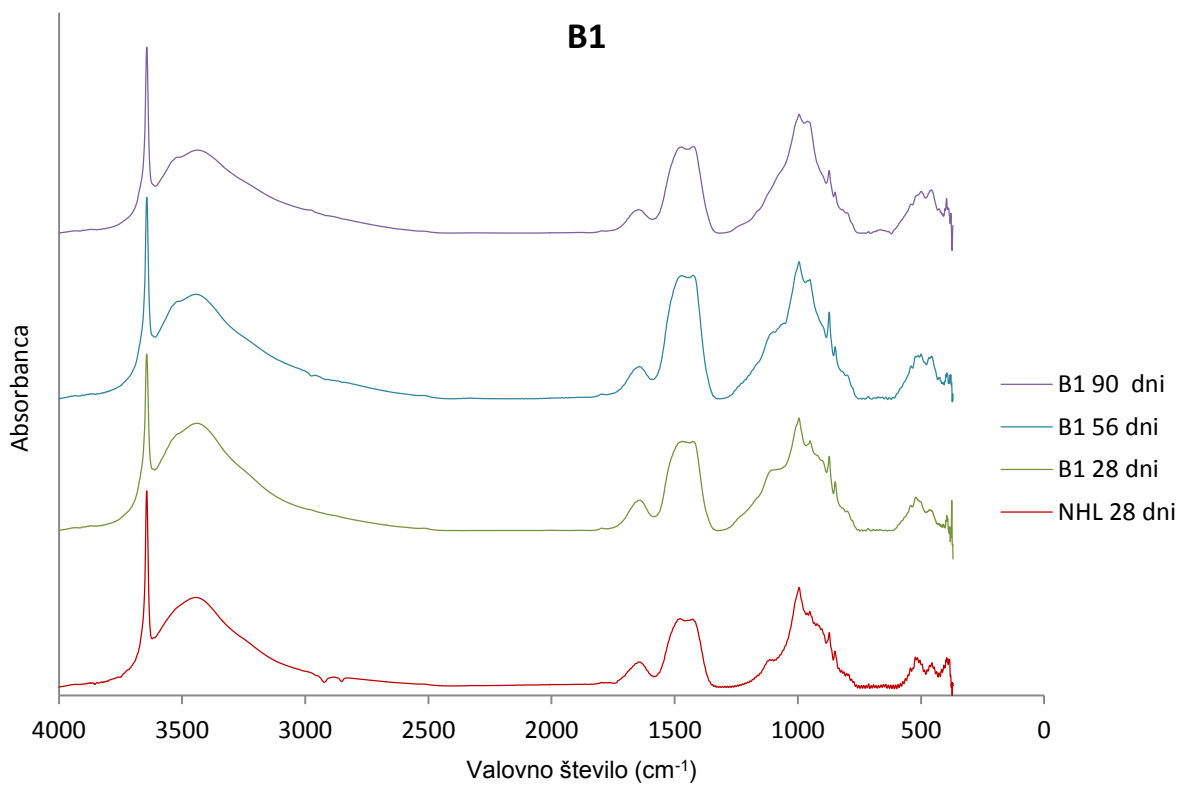
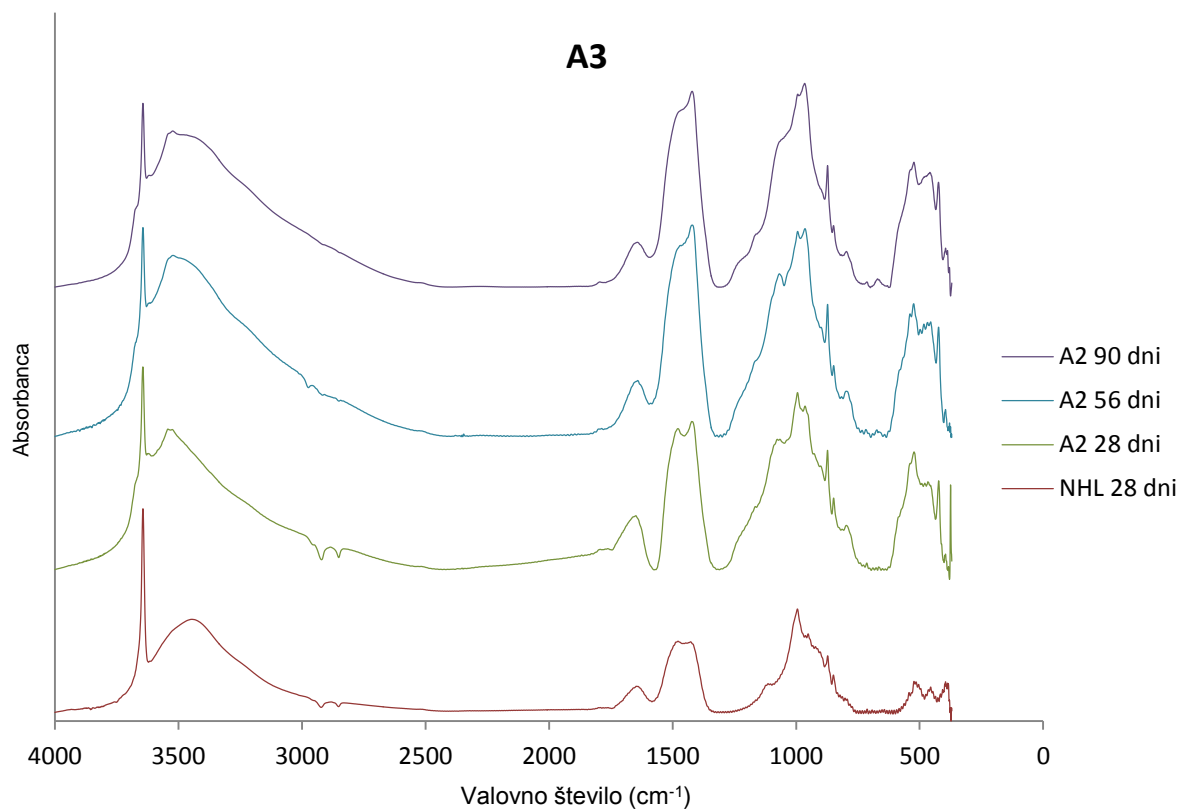
Felsenstrasse 12, CH-8808 Pfäffikon, Switzerland – www.newchem.info

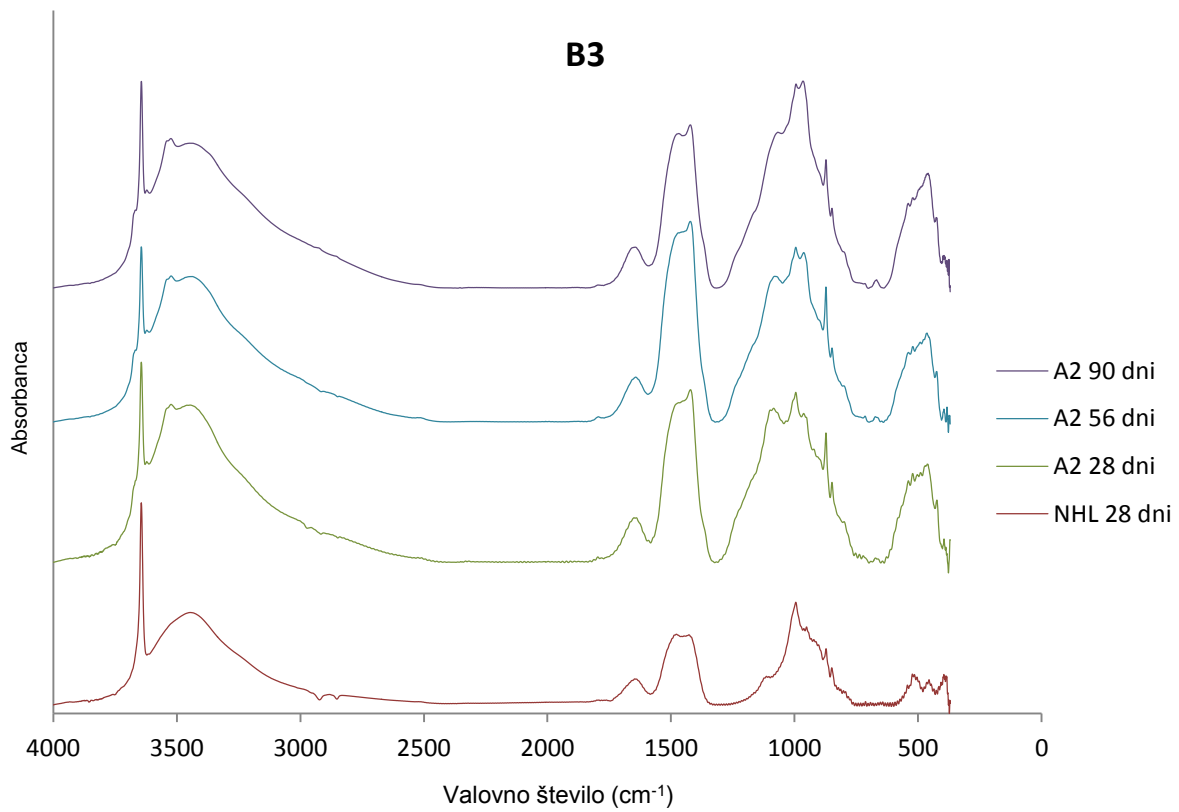
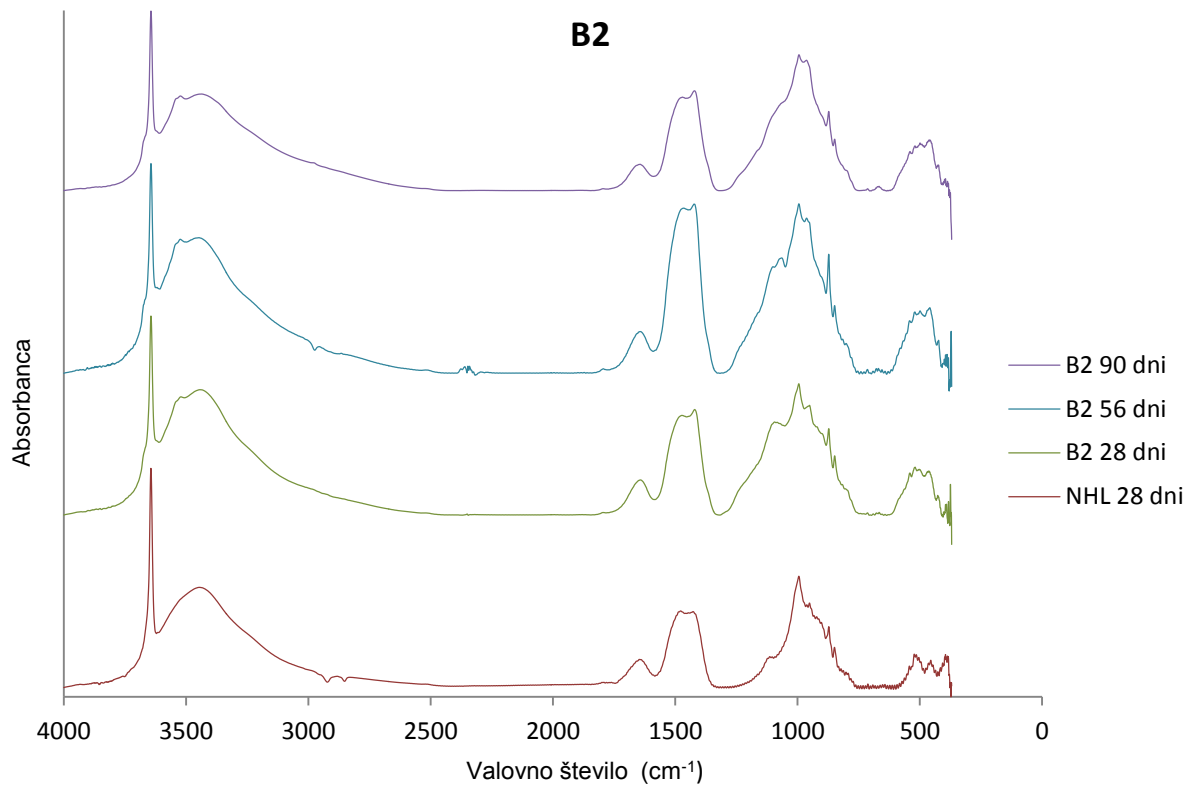
Priloga B: Seznam kartic, uporabljenih pri določanju mineralnih faz

Ime	Okrajšava	Kemijska formula	Številka kartice
etringit	$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$	$Ca_6Al_2((OH)_{12}(SO_4)_3) \cdot 26H_2O$	01-073-6239
hemikarboaluminat	$C_4\bar{A}\bar{C}_3H_{32}$	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(OH(CO_3)_{0.5}) \cdot 5.5H_2O$	00-041-0221
kalcit	CC	$CaCO_3$	01-078-3262
kalcijev aluminat	$C_3\bar{A}$	$Ca_3Al_2O_6$	00-038-1429
kaolinit	K	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	00-014-0164
kremen	Q	SiO_2	01-075-8321
larnit	$C_2\bar{S}$	$Ca_2(SiO_4)$	04-013-6289
monokarboaluminat	$C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$	$Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$	00-041-0219
mullit	M	$Al_6Si_2O_{13}$	01-089-2813
muskovit	Mu	$KAl_2((OH,F)_2AlSi_3O_{10})$	00-034-0175
portlandit	CH	$Ca(OH)_2$	04-006-9149
stelerit	CASH	$(Ca_2Al_4Si_{14}O_{36}) \cdot 14H_2O$	01-071-1874

Priloga C: Spektri FTIR vzorcev vhodnih materialov in preiskovanih injekcijskih mas







Priloga D: Difraktogrami vzorcev vhodnih materialov in preiskovanih injekcijskih mas