

Materiálový průzkum historických malt z Karlova mostu

Z. Slížková, M. Drdáký, D. Frankeová, L. Nosál, A. Zeman

Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i.

KONTAKT slizkova@itam.cas.cz

Úvod

V rámci studia charakteristik historických stavebních materiálů byly v ÚTAM AV ČR komplexně analyzovány vzorky malt ze zdiva Karlova mostu v Praze, odebrané pracovníkem Muzea Karlova mostu Mgr. Michalem Cihlou v sondách, otevřených v souvislosti s probíhající opravou mostu. První sonda byla vykopána mezi pilíři č. 13 a č. 14 ve vzdálenosti 6,1 m od líce pilíře č. 13. V této sondě byly odebrány vzorky malt, označované v dalším textu kombinací písmen I.A, I.B a I.C. Malta IA byla ze „zálivky“ konstrukce klenby mostu, zhotovené z pravidelného kvádrového zdiva, malta IB ze „zálivky“ vnitřní klenby z nepravidelných kamenů a malta IC z nepravidelného zdiva nad konstrukcí klenby mostu.

Sonda č. 2 byla vykopána v tělese mostu cca 15 m od Malostranské věže podél rubu lícové zdi mostu. V sondě č. 2 byla získána malta IIB z výplně za lícovými kvádry a malta IIC z patního zdiva mostu. Poloha odběrů malty IIIA nebyla podrobně dokumentována.

Použitá metodika

Pro fyzikální a chemické rozborů vzorků malt byly použity následující metody a zkoušky:

- optická mikroskopie (vyšetření leštěných výbrusů malt pod optickým polarizačním mikroskopem Zeiss NU 2)
- rentgenová difrakční analýza (XRD) ve spolupráci s GÚ AV ČR, v. v. i.
- SEM-EDS (vyšetření leštěných výbrusů malt ve skenovacím elektronovém mikroskopu SEM VEGA a provedení prvkových analýz pojiva malt s využitím energiově disperzního spektrometru QUANTAX 400)
- rozpuštění vzorku ve zředěné kyselině chlorovodíkové (HCl 1:5) za účelem stanovení rozpustného a nerozpustného podílu v maltách přibližně odpovídajícímu hmotnostnímu obsahu kameniva a pojiva v maltě. (Velikost vzorku pro rozbor hrubozrnnějších malt byla cca 90 g, u jemnozrnnějších malt cca 50 g)
- zrnitostní rozbor separovaného kameniva prosévací zkouškou na standardní sadě sít
- stanovení otevřené pórovitosti přístupné vodě, nasákavosti a objemové hmotnosti na základě hydrostatického vážení vzorků malt. Nasáknutí vodou bylo provedeno při sníženém tlaku. Charakteristiky byly měřeny ve většině případů na třech dílčích vzorcích každého typu malty a výsledné hodnoty byly zprůměrnovány
- rtuťová porozimetrie s využitím přístroje Poremaster PM-60-13 pro stanovení velikosti pórů v maltách
- termická analýza (TG/DSC) na simultánním přístroji SDT Q600 pro kvantitativní stanovení obsahu uhlíkatu vápenatého a hydratovaných složek v maltách
- silikátová analýza na mokré cestě (chemické složení malt)
- stanovení kationů a anionů vodorozpustných solí fotometricky a kolorimetricky pomocí analytických souprav MERCK.

Pro zkoušení mechanických vlastností na malých nestandardních tělesech byl použita metodika, vyvinutá a ověřená v ÚTAM AV ČR [1]. Pevnost v tahu za ohybu se zjišťuje na kompozitních trámečcích namáhaných třibodovým ohybem. Střední část trámečku tvoří krátký profil zkoušeného materiálu a krajní části jsou provedeny ze dřeva. Vyrobené tzv. protézované zkušební těleso poskytuje možnost měřit ohybovou pevnost velmi malých vzorků historických materiálů za předpokladu kvalitního slepení všech částí do jednoho celku. Zjištěnou pevnost není třeba korigovat a její hodnoty jsou ekvivalentní hodnotám, zjištěným na standardních vzorcích z jednoho materiálu. Z měření průhybu lze vyhodnotit i modul pružnosti. Zkoušení pevnosti v tlaku na nestandardních tělesech je komplikovanější, neboť jak velikost hrany zkušební krychle či kvádry, tak jejich štíhlost v kombinaci s třením mezi zkušebním tělesem a tlačnými deskami zkušebního stroje výrazně ovlivňují naměřené výsledky. Experimentálně zjištěné hodnoty je třeba přepočítat na hodnoty ekvivalentní pevnostem ze standardních testů, zejména pro možnost vzájemného porovnávání mechanických vlastností [2].

Pro hubené vápenné malty se používá vzorec $f_c = f_e / (h/a)^{-1,9114}$, kde f_c značí vypočtenou tlakovou pevnost ekvivalentní hodnotám, zjištěným standardní zkouškou, f_e značí experimentálně zjištěnou tlakovou pevnost na nestandardních vzorcích, h výšku zkušební tělesa, a menší stranu podstavy zkušební tělesa.

Výsledky zkoušek

Všechny tři vzorky malty ze sondy 1 mají vzájemně podobné charakteristiky: šedoběžovou až šedohnědou barvu malty a poměrně jemnozrnnou strukturu kameniva. Malty obsahují hrudky bílého vápna různé velikosti, největší kolem 7 mm. Zjištěná pevnost v tahu za ohybu těchto malt se pohybuje v rozmezí 1,4–2,4 MPa, pevnost v tlaku od 2,8–8,9 MPa. Rozdíly ve zjištěné pevnosti jsou vedle určité nehomogenity materiálu způsobeny i mikro- defekty v materiálu v důsledku řezání vzorků.

Malty ze sondy 1 mají vysokou otevřenou pórovitost (38–40 % obj.) i nasákavost vodou (20–22 % hm.). Objemová hmotnost se pohybuje mezi 1600 a 1690 kg/m³. Z hlediska zasolení obsahují malty ze sondy 1 ve zvýšeném množství dusičnanový iont. Vzhledem k obdobnému makroskopickému vzhledu všech tří vzorků ze sondy 1 i podobnosti zjištěných charakteristik reprezentují všechny tři vzorky jeden typ poměrně homogenní malty.

Vzorky malt ze sondy 2 se navzájem liší barvou i strukturou a jedná se zjevně o malty připravené ze zrnitostně odlišného kameniva i pojiva, s různou kvalitou promíchání obou složek. Malta IIB z výplně za lícovými kvádry má šedohnědou barvu, malta IIC z patního zdiva mostu je více hnědá. Obě malty mají ve srovnání s maltami ze sondy 1 vyšší podíl hrubého kameniva: IIB má 23 % kameniva velikosti zrna nad 2 mm, IIC dokonce 43 % kameniva nad 2mm. Malta IIB neobsahuje větší hrudky bílého vápna (nad 2 mm), v maltě IIC jsou četné hroudy bílého vápna, z nichž některé přesahují i několik cm v průměru (největší kus vápna ve vzorku této malty měl velikost cca 4 cm). Malta IIC má díky vápenným hrudkám oproti ostatním maltám větší hmotnostní podíl pojiva (kamenivo: pojivu je 2:1). Zjištěná tlaková pevnost malty IIB je 1,6 MPa, malty IIC 4,5 MPa (byla zkoušena část malty neobsahující větší vápennou hroudu). Otevřená pórovitost i nasákavost malt ze sondy 2 je stejně jako u malt ze sondy 1 poměrně vysoká: pórovitost 36–37 % obj., nasákavost 19–22 % hm., objemová hmotnost 1620–1660 kg/m³. Průměrná velikost pórů je větší ve srovnání s maltami ze sondy 1. To vysvětluje zjištěný rychlejší průnik vody do malt IIB a IIC ve srovnání s maltami ze sondy 1.

Kamenivo použité do malty v sondě 1 a do malt v sondě 2 se liší zrnitostně, ale významně se neliší fázovým složením. Na základě vyšetření výbrusů pod optickým mikroskopem je hlavní složkou plniva všech vzorků malt křemen (polykrystalický a undulózně zhášejší) a úlomky různých hornin, tzv. litoklasty. Vedlejší složkou jsou živce (draselné živce a plagioklasy, ve vzorcích IIB a IIIAM i mikroklin), místy sericitizované. Akcesoricky se v maltách vyskytují slídy a zelený amfibol, ve vzorku IIB i chlorit. Břidlice mají často po obvodu tenké tmavé lemy, které jsou pravděpodobně důsledkem chemické interakce povrchu břidlice s alkalickým pojivem. Tvarem jsou zrna písku většinou poloostrohranná a polooválená s vysokou sféricitou. Výčet zdrojů říčního písku na území Prahy v terasovitém systému Vltavy lze nalézt v geologické literatuře (např. Chlupáč, 2002) [3].

Chemické složení pojiva malt z obou sond bylo určeno především na základě termické analýzy malt. Zahřívání vzorků malt při termické analýze probíhalo v N₂ atmosféře rychlostí ohřevu 10 °C/min. Naměřené TG křivky byly vyhodnoceny podle metodiky publikované A. Moropoulou a kol. [4, 5]. Celkový hmotnostní úbytek vzorku v důsledku zahřátí byl rozdělen do dílčích úbytků odpovídajících uvolnění fyzikálně vázané vody (teploty do 200 °C), chemicky vázané vody (200–600 °C) a CO₂ při rozkladu uhličitánů (teploty nad 600 °C). Míra hydraulicity byla vyjádřena poměrem CO₂/H₂O (množství uvolněného oxidu uhličitého ku množství chemicky vázané vody). S klesající hodnotou poměru CO₂/H₂O roste hydraulický charakter malty. Hmotnostní úbytky a poměr CO₂/H₂O jsou uvedeny v následující tabulce.

Výsledky TG analýzy

Vzorek	Celkový hmotnostní úbytek v %	Hmotnostní úbytek v teplotním intervalu v %				CO ₂ /H ₂ O
		<120 °C	120–200 °C	200–600 °C	>600 °C	
IA	12,7	2,7	1,5	5,3	3,2	0,6
IB	9,3	1,7	1,1	4,3	2,2	0,5
IC	12,3	1,7	1,5	5,7	3,4	0,6
IIB	10,7	1,0	0,5	1,4	7,8	5,6
IIC	20,3	1,3	0,4	2,4	16,1	6,7
IIIAM	19,3	0,4	0,4	2,7	15,8	5,9

Vzorky malty ze sondy 1 mají vyšší obsah chemicky vázané vody v poměru k obsahu CO_2 uvolněnému z uhličitanu vápenatého. Na základě zjištěných hmotnostních úbytků v jednotlivých teplotních intervalech a podle tvaru DTA křivky se jedná o maltu připravenou z hydraulického vápna.

U malt ze sondy 2 je na DTA křivce viditelný především rozklad CaCO_3 při 750 °C. Podíl hydratovaných složek je u malt ze sondy 2 významně nižší než u vzorků ze sondy 1. Charakteristiky malt IIB, IIC a IIIAM zjištěné termickou analýzou odpovídají vápenným maltám.

Poměr pojiva a kameniva v maltách byl stanoven na základě rozpuštění pojiva kyselinou chlorovodíkovou a oddělení nerozpustného podílu (kameniva) filtrací.

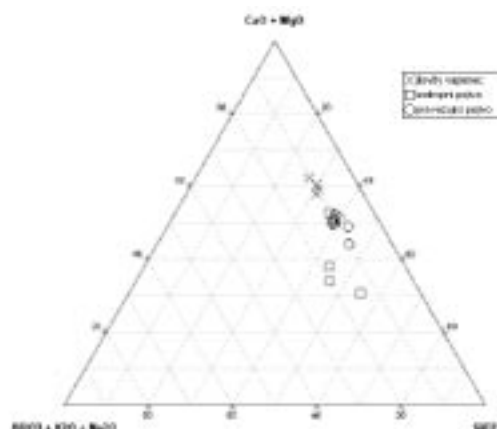
Poměr kameniva a pojiva v maltách z Karlova mostu

Vzorek malty	Obsah kameniva % hm.	Obsah pojiva % hm.	Hmot. poměr kamenivo : pojivo
IA	72,7	27,3	2,7 : 1
IB	75,4	24,6	3 : 1
IC	70,4	29,6	2,4 : 1
IIB	75,0	25,0	3 : 1
IIC	66,4	33,6	2 : 1
IIIAM	67,6	32,4	2,1 : 1

Chemické složení suroviny pro výrobu vápna použitého v maltách ze sondy 1 bylo zjištěno na základě prvkové mikroanalýzy zrna nedokonale vypáleného vápence nacházejícího se ve vzorku IC.

Uvedený diagram zobrazuje chemické složení použitého vápence (značení křížkem), dále jemnozrnného pojiva (značení kroužkem) a lokálně se vyskytujícího pojiva s odlišným optickým charakterem (značení čtvercem) ve vzorku IC. Složení bylo zjištěno vyšetřením leštěného výbrusu malty skenovacím elektronovým mikroskopem ve spojení s EDS jednotkou.

Malta z hydraulického vápna ze sondy 1 má poměrně homogenní charakter, který umožňuje získat poměrně spolehlivé charakteristiky malty z menšího objemu materiálu. Nehomogenní malty typu IIC vyžadují větší množství vzorku a zejména mechanické zkoušky je nutno provést na větším počtu zkušebních tělísek.



Poděkování

V práci bylo využito výsledků výzkumu podporovaného grantovými projekty GA ČR 103/09/2067 a 107/03/1467.

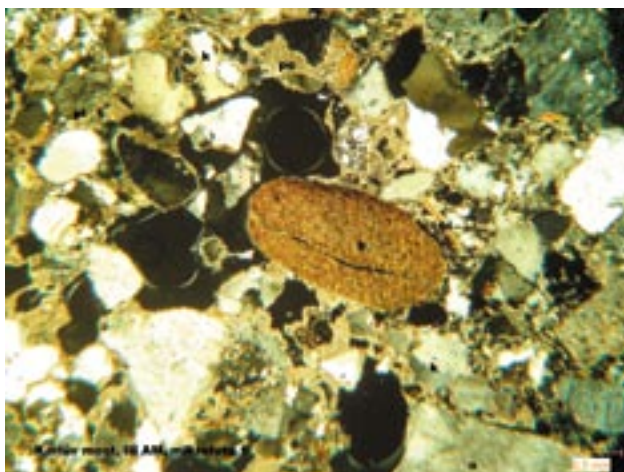
Literatura

- [1] DRDÁCKÝ Miloš F. – *Testing of historic mortars on non-standard small size specimens*. In In-situ evaluation & non-destructive testing of historic wood and masonry structures (L. Binda, M. Drdický, B. Kasal – eds.), ISBN 978-80-86246-36-9, ÚTAM AV ČR, Praha, 2007, pp.130–139.
- [2] DRDÁCKÝ, M., MAŠÍN, D., MEKONONE, D. M., SLÍŽKOVÁ, Z. – *Compression tests on non-standard historic mortar specimens*. In Book of Abstracts „HMC08 1st Historical Mortars Conference“, LNEC, Lisabon, 2008, p. 53 (+ CD ROM full paper 10p.).
- [3] CHLUPÁČ, I. – *Vycházky za geologickou minulostí Prahy a okolí*, Academia Praha 2002, ISBN 80-200-0680-X, str. 235–240.
- [4] MOROUPPOULOU, A., BAKOLAS, A., BISBIKOU, K.: *Characterization of ancient, Byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques*. *Termochimica Acta* 269/270 (1995) pp. 779–795
- [5] MOROUPPOULOU, A., BAKOLAS, A., ANAGNOSTOPOULOU, E.: *Composite materials in ancient structures*, *Cement&Concrete Composites* 27 (2005) pp. 295–300.

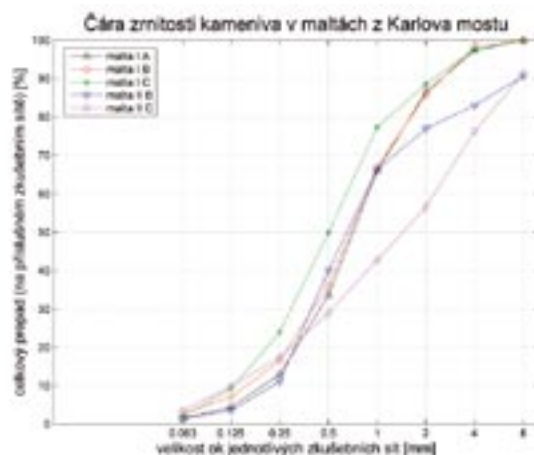
Obrazová dokumentace k tomuto příspěvku v barevné příloze na straně 47.

Materiálový průzkum historických malt z Karlova mostu

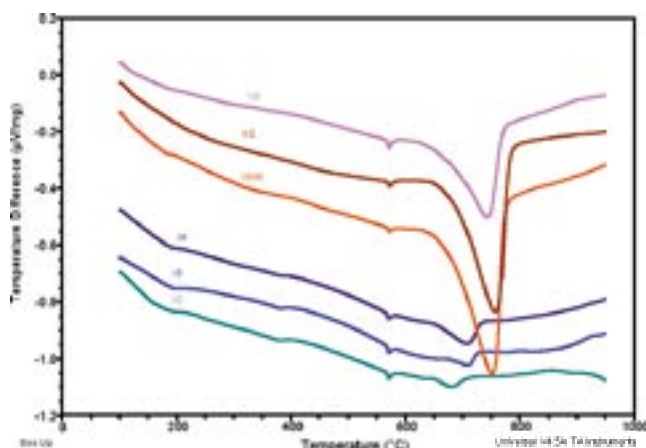
Z. Slížková, M. Drdáký, D. Frankeová, L. Nosál, A. Zeman



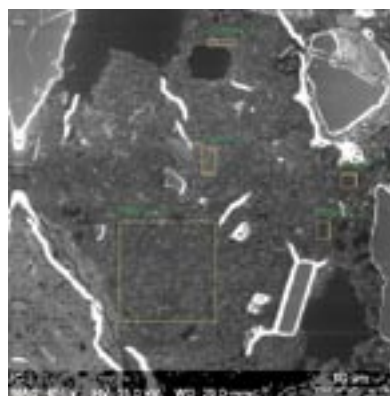
Mikroskopický charakter malty III AM v procházejícím polarizovaném světle, při X nikolech: uprostřed snímku břidlice s reakčním lemem po obvodu zrna, dále se vyskytuje křemen, plagioklas, ortoklas, biotit a jemnozrnné pojivo okrové bary.



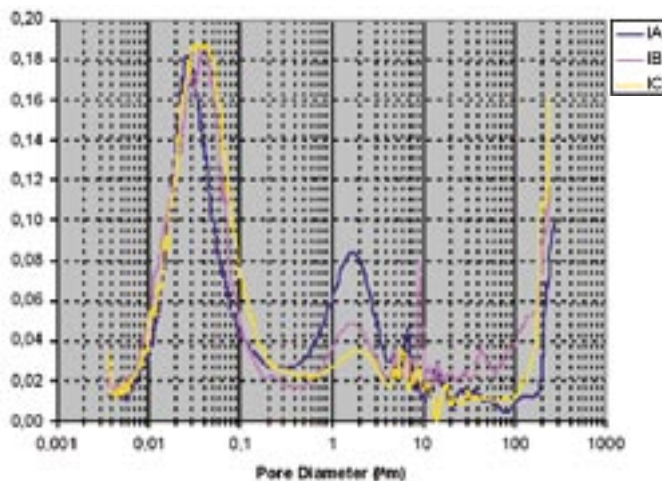
Výsledky zrnitostního rozboru kameniva v maltách. Malty ze sondy 1 jsou poměrně jemnozrnné: malta IC má 78 % zrn kameniva menších než 1 mm. Malty ze sondy 2 jsou hrubší a obsahují 10 % šterkových zrn nad 8 mm.



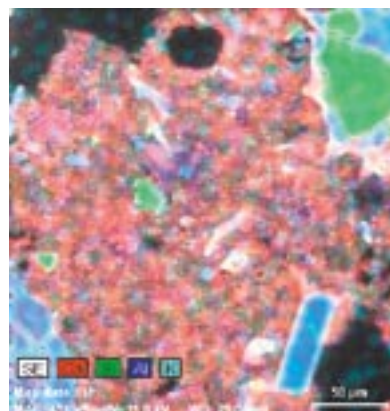
DTA křivky malt ze sondy 2 (horní trojice) odpovídají vápenným maltám (dominantně rozklad CaCO_3 při 750 °C). Hydraulické malty ze sondy 1 mají málo CaCO_3 a více hydratovaných sloučenin (uvolnění H_2O při 400–600 °C).



Charakter malty IC ve skenovacím elektronovém mikroskopu: na okrajích snímku jsou zrna kameniva, v centrální části snímku je mezizrný prostor vyplněný pojivem. Žlutě jsou vyznačeny plochy analyzované EDS jednotkou (prvková mikroanalýza).



Distribuce velikosti pórů v hydraulických maltách ze sondy 1, stanovená rtuťovou porozimetrií. V těchto maltách jsou nejčetnější póry s průměrem pod 0,1 µm. Pro migraci kapalin je důležitá četnost pórů velikosti 1–10 µm.



Distribuce prvků Ca, Si, Al, K v maltě IC: modrá zrna v dolní části jsou živce a slída, zelená zrna jsou zrna křemene. Mezizrná hmota vyplněná pojivem a jemnými zrny kameniva je z hlediska prvkového složení směsí Ca, Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, K.