

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ГРАЂЕВИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Марина М. Ашкрабић

**УТИЦАЈ ПРИРОДНОГ ЗЕОЛИТА И ДРОБЉЕНЕ
ОПЕКЕ НА СВОЈСТВА КРЕЧНИХ МАЛТЕРА
НАМЕЊЕНИХ ЗА РЕСТАУРАЦИЈУ ИСТОРИЈСКИХ
ОБЈЕКТА**

докторска дисертација

Београд, 2021.



UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

Marina M. Aškračić

**INFLUENCE OF NATURAL ZEOLITE AND CRUSHED
BRICK ON THE PROPERTIES OF LIME MORTARS
FOR RESTORATION OF HISTORICAL BUILDINGS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Ментор:

Проф. др Бошко Стевановић
Универзитет у Београду, Грађевински факултет

Комисија:

Проф. др Гордана Топличић-Ђурчић
Универзитет у Нишу, Грађевинско-архитектонски факултет

В. проф. др Димитрије Закић
Универзитет у Београду, Грађевински факултет

В. проф. др Александар Савић
Универзитет у Београду, Грађевински факултет

Датум одбране: _____

Захвалност

Велику захвалност изражавам свом ментору проф. др Бошку Стевановићу, што је подржао израду ове докторске дисертације и био безрезервна подршка у сваком стадијуму њене израде.

Такође, желела бих да се захвалим ванредним професорима др Димитрију Закићу и др Александру Савићу, на пруженој могућности за рад у лабораторији и упознавању са светом истраживања и науке, великој подршци и корисним дискусијама при различитим фазама рада на овој дисертацији.

Професорки др Гордани Топличих-Турчић сам бескрајно захвална на великом броју радова које ми је уступила и омогућила прави увид у свет историјских малтера, њихове заштите и рестаурације, као и на подршци коју ми је пружала током израде дисертације.

Велику захвалност дугујем доценту др Мартину Вишварилу, са Техничког универзитета у Брну (Чешка), који је показао бескрајно стрпљење за сва моја питања и недоумице и извршио значајна хемијска и микроструктурна испитивања приказана у оквиру дисертације. Такође, желела бих да се захвалим проф. др Јоханесу Веберу са Института за уметност и технологију, Универзитета примењених уметности у Бечу (Аустрија) који ми је омогућио да се упознам са применом микроскопије у анализи историјских малтера, а затим и извршио SEM мерења приказана у оквиру ове дисертације.

Посебну захвалност дугујем Љиљани Миличић и Ивани Делић-Николић из Института ИМС, које су ми пружале безрезервну подршку и омогућиле да пронађем прави правац истраживања, као и одговарајуће локално доступне компонентне материјале коришћене у експерименталном делу. Њихово искуство и познавање свих материјала укључених у рестаурацију објеката помогло ми је у великој мери да разумем процесе и појаве са којима сам се сусретала током испитивања.

Др Јелени Дикић са Технолошко-металуршког факултета у Београду захваљујем на анализама спроведеним у почетној фази експеримента, саветима и дискусијама, који су ми омогућили да сагледам могуће правце даљег истраживања. Др Смиљи Марковић са Института техничких наука САНУ захваљујем на мерењима расподеле величина честица природног зеолита и дробљене опеке. Проф. др Мирку Коматини са Машинског факултета у Београду захваљујем на мерењима термотехничких својстава изабраних материјала. В. проф. др Зорани Науновић захваљујем се на отвореном и ефикасном приступу решавању експерименталних дилема и на брижљивим мерењима хемијског састава узорака коришћењем методе XRF.

Свим осталим колегама који дају посебан дух Лабораторији за материјале сам неизмерно захвална: проф. др Драгици Јевтић на корисним саветима, бризи и разумевању, а проф.

Михаилу Мурављову на идејама приликом формирања структуре експеримента; Александру Радевићу на подршци, разложним дискусијама и помоћи да се проблеми сагледају из више углова и реше на најефикаснији и најбољи начин; Радомиру Петровићу на свеукупној помоћи, бризи и пажњи, и на вештини да машту претвори у стварност, а препреку у мост за њено превазилажење; Саву Ставњаку на стрпљењу и бризи приликом обраде узорака и спремности да у сваком тренутку помогне; Младену Јовићу на дивним фотографијама узорака и окрепљујућем духу.

Колеги доц. др Ведрану Царевићу захваљујем на несебичној помоћи, саветима, и осећају да је све што унесемо у лабораторију заједничко и да се може користити на обострану корист. Колегама доц. др Нини Глуховић, Миодрагу Стојановићу, доц. др Јелени Драгаш, Ивану Милићевићу и Синиши Саватовићу захваљујем на великој подршци, крепком духу и одржавању вере да ће започети посао бити завршен.

Бившим и садашњим студентима Грађевинског факултета, који су изабрали да свој мастер рад раде управо из области ове дисертације, Ениди Мушовић, Ивани Филиповић, Исидори Бешевић, Ђурђији Ђурђевић и Зорици Илић, захваљујем на посвећености експерименталном раду, великој енергији, стрпљењу и пажњи приликом извођења испитивања.

Произвођачима коришћених компонентних материјала, "Јавор" из Ветерника, Игош, Брус, сепарација "Коле", "Универзал" из Аранђеловца, "Салгор" из Кикинде захвална сам на уступљеном материјалу и помоћи приликом транспорта.

Породици и пријатељима захваљујем на несебичној љубави, подршци и разумевању које су ми пружили током израде ове дисертације.

Финансијска подршка

Рад на овој тези је подржан од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, у оквиру пројекта под бројем TR 36017, "Истраживање могућности примене отпадних и рециклираних материјала у бетонским композитима, са оценом утицаја на животну средину, у циљу промоције одрживог грађевинарства у Србији"(2011-2019).

Утицај природног зеолита и дробљене опеке на својства кречних малтера намењених за рестаурацију историјских објеката

Сажетак:

Током XX века сазнања о својствима, начинима справљања и могућностима примене кречних малтера су у великој мери изгубљена. Ипак, током последњих тридесетак година, ови материјали се користе у санацијама и рестаурацијама историјских објеката, како због компатибилности са постојећим материјалима коришћеним за зидање и облагање, тако и због повољних физичко-механичких својстава.

За потребе ове дисертације изабрани су локално доступни компонентни материјали, у циљу справљања малтера компатибилних са кречним малтерима за малтерисање, коришћеним на простору Србије до средине XIX века. У свим малтерима испитиваним у склопу експерименталног рада као везиво је коришћено кречно тесто одлежало 6 месеци и речни песак "дунавац", у две различите фракције: крупнији (0/4 mm) и ситнији (0/0,5 mm).

У првом делу експеримента испитиване су две групе малтера: малтери у којима је креч делимично замењен природним зеолитом и малтери у којима је речни песак делимично или потпуно замењен дробљеном опеком. Ове врсте малтера справљане су за два односа креча и агрегата, 1:3 и 1:1 (запремински), коришћењем два начина неге. На укупно 19 мешавина су вршена испитивања у свежем и очврслом стању при различитим старостима (пре свега хидрофизичка, микроструктурна и механичка својства).

У другом делу експеримента на одабраним малтерима са додатком зеолита, нанетим на подлогу од природног камена, користећи иновативну методу припреме узорака, извршена су испитивања трајности (отпорности на дејство мраза и отпорности на дејство растворљивих соли).

Показано је да оба коришћена додатка, када су малтери неговани у влажној средини, утичу на повећање чврстоће при притиску, укупне порозности и коефицијента капиларног упијања и доводе до промена у микроструктури кречних малтера. Показано је да је предложени начин формирања композитних узорака адекватан за извођење испитивања трајности ових материјала.

Кључне речи: кречни малтери, малтери за малтерисање, вишеслојни системи, природни зеолит, дробљена опека, трајност, рестаурација

Научна област: Грађевинарство

Ужа научна област: Грађевински материјали, технологија бетона и испитивање конструкција

УДК број:624.04:691.32(043.3)

Influence of natural zeolite and crushed brick on the properties of lime mortars for restoration of historical buildings

Abstract: In the course of XX century, the knowledge on the properties, preparation methods and the possibilities for the application of lime mortars has been lost to a large degree. However, during the last three decades these materials have been used in the reparations and restorations of historical buildings, both for their compatibility with the existing mortars used for building and rendering, and for their favorable physico-mechanical properties.

Locally available component materials were chosen for the purposes of this dissertation, with the aim of preparing the mortars compatible with lime mortars that were used for rendering on the territory of Serbia until the first half of XIX century. The lime putty, aged for six months, and river sand "Dunavac" were used as binders in two different fractions: with larger grains (0/4 mm) and with smaller grains (0-0,5 mm) in all the investigated mortars examined within the experimental part of work.

In the first part of the experiment were investigated two groups of mortars: the mortars in which the lime was partially replaced with natural zeolite and the mortars in which the river sand was partially or completely replaced with crushed brick. These mortar types were prepared for two lime/aggregate ratios, 1:3 and 1:1 (volume), using two types of care. Investigations were performed on 19 mixtures in total, in fresh and hardened states, at different ages (mainly hydrophysical, microstructural and mechanical properties).

In the second part of the experiment durability tests (resistance to the effects of frost and soluble salts) were performed. It has been shown that both additions that were used, when the mortars were cured in the humid environment, affected the strength increase with the pressure increase, total porosity and the coefficient of capillary absorption. Both additions induced changes in the lime mortars microstructure. It was concluded that the suggested method of preparation of composite samples was adequate for performance of investigations of the durability of these materials.

Key words: lime mortars, rendering mortars, multilayer systems, natural zeolite, crushed brick, durability, restoration

Scientific field: Civil Engineering

Scientific subfield: Building materials, concrete technology and testign of structures

UDK number:624.04:691.32(043.3)



Садржај

Захвалност	i
Финансијска подршка	iii
1 Увод	1
1.1 Проблем и предмет истраживања	2
1.2 Циљ истраживања и методологија	6
1.3 Структура рада	7
2 Методе испитивања кречних малтера	9
2.1 Обрадљивост и уградљивост малтера	9
2.2 Запреминска маса малтера у свежем и очврслом стању	10
2.3 Порозност малтера	10
2.4 Расподела величина пора - живина порозиметрија	11
2.5 Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест	12
2.6 Термогравиметријска и диференцијална термогравиметријска анализа - TG/DTA	13
2.7 Рендгенска флуоресценција - XRF	13
2.8 Дифракција X зрака - XRD	14
2.9 Фуријеова инфрацрвена трансформација - FTIR	14
2.10 Оптичка микроскопија	14
2.11 Скенирајућа електронска микроскопија - SEM	15
2.12 Трансмисиони електронски микроскоп - TEM	15

2.13	Хидрофизичка својства	16
2.13.1	Коефицијент капиларног упијања и упијање воде	16
2.13.2	Криве и индекс сушења	17
2.13.3	Паропропустљивост	18
2.13.4	Термотехничка својства	20
2.14	Механичка својства	21
2.15	Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа	22
2.16	Методе испитивања трајности кречних малтера за спољашње малтерисање	23
2.16.1	Испитивање отпорности на наизменично квашење и сушење	25
2.16.2	Испитивање отпорности на дејство мрза	25
2.16.3	Испитивање отпорности на дејство растворљивих соли	26
2.16.4	Испитивање отпорности малтера у условима убрзаног старења	29
2.17	Закључци у вези са методама испитивања кречних малтера	30
3	Преглед резултата истраживања кречних малтера	33
3.1	Преглед резултата истраживања историјских кречних малтера	33
3.1.1	Преглед резултата испитивања историјских кречних малтера на територији Србије	36
3.1.2	Малтери за спољашње малтерисање	38
3.2	Кречно тесто	39
3.3	Пуцолани	42
3.3.1	Природни зеолит	47
3.4	Агрегат - дробљена опека	49
3.5	Закључци у вези са прегледом резултата истраживања кречних малтера	52
4	План истраживања и испитивања компонентних материјала	55
4.1	План експеримента	55
4.2	Испитивања одабраних компонентних материјала	57
4.2.1	Кречно тесто	57

4.2.2	Природни зеолит	57
4.2.3	Песак	59
4.2.4	Дробљена опека	60
5	Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке	63
5.1	Справљање малтерских мешавина и испитивања у свежем стању	63
5.2	Резултати испитивања малтера са додатком зеолита у очврслном стању	67
5.2.1	Запреминска маса у очврслном стању	67
5.2.2	Порозност малтера	67
5.2.3	Живина порозиметрија	70
5.2.4	Термогравиметријска и диференцијална термогравиметријска анализа	74
5.2.5	Дифракција X - зрака	76
5.2.6	Хидрофизичка својства	78
5.2.7	Коефицијент топлотне проводљивости	85
5.2.8	Механичка својства	86
5.2.9	Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест	89
5.2.10	Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа	90
5.3	Резултати испитивања малтера са додатком дробљене опеке	92
5.3.1	Запреминска маса у очврслном стању	92
5.3.2	Порозност малтера	93
5.3.3	Хидрофизичка својства	94
5.3.4	Механичка својства	96
5.3.5	Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест	100
5.3.6	Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа	101
5.4	Поређење добијених резултата са резултатима из литературе	104
5.4.1	Кречни малтери	104

5.4.2	Кречни малтери са додатком зеолита	106
5.4.3	Кречни малтери са додатком дробљене опеке	110
6	Испитивање трајности на композитним узорцима	115
6.1	Испитивања природног камена	115
6.2	Припрема композитних узорака	116
6.3	Испитивање отпорности на дејство мраза	119
6.4	Испитивање отпорности на дејство растворљивих соли	126
6.4.1	Резултати испитивања након увођења NaCl	129
6.4.2	Резултати испитивања након увођења Na ₂ SO ₄	138
6.5	Анализа примењених метода испитивања трајности	146
6.5.1	Анализа методе испитивања отпорности на дејство мраза	146
6.5.2	Анализа методе испитивања отпорности на дејство растворљивих соли	147
6.6	Анализа резултата испитивања отпорности на дејство мраза	148
6.7	Анализа резултата испитивања отпорности на дејство растворљивих соли	148
7	Завршна разматрања са смерницама за даљи рад	151
7.1	Малтери са додатком зеолита	152
7.2	Малтери са додатком дробљене опеке	153
7.3	Трајност малтера са додатком зеолита	154
7.4	Препоруке за коришћење добијених резултата	156
7.5	Смернице за даљи рад	157
A	Преглед метода испитивања трајности кречних малтера	159
Б	Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене и спрашене опеке [84]	175
В	Резултати TG/DTA анализе малтера са додатком зеолита при старости од 90 дана	183

Г Фотографије узорака изложених дејству растворљивих соли у различитим фазама испитивања	187
Биографија	203

Листа симбола

$\gamma_{m,sv}$	запреминска маса малтера у свежем стању
γ_m	запреминска маса малтера у очврслом стању
ω_{pv}	паропропустљивост
E_D	динамички модул еластичности
f_{ad}	чврстоћа пријањања
f_p	чврстоћа при затезању
f_p	чврстоћа при притиску
f_s	чврстоћа при савијању
m_0	маса узорка у потпуно сувом стању
m_{op}	маса узорка у потопљеном стању
m_{ov}	маса узорка у водом засићеном стању
p	порозност
U	упијање
U_p	упијање под притиском
w_{pv}	паропропустљивост
A	коэффициент капиларног упијања
DI	индекс сушења
RH	релативна влажност
T	температура

Списак слика

1.1	Историјски развој кречних малтера	3
2.1	Важни параметри добијени методом живине порозиметрије [92]	12
2.2	Одређивање коефицијента капиларног упијања код порозних материјала [16]	17
2.3	Одређивање криве сушења [116]	18
2.4	Одређивање индекса сушења	18
2.5	Специфични параметри који се могу користити у карактеризацији отпорности материјала на дејство мраза	26
2.6	Преглед најчешћих процедура увођења соли у узорак: а) вишекратно потпуно потапање, б) вишекратно делимично потапање, в) континуално делимично потапање [73]	28
3.1	Изглед и схематски приказ малтера за малтерисање коришћеног у унутрашњости купатила, преузето из рада [59]	35
3.2	Пример слојевитости историјских малтера, преузето из рада [159]	38
3.3	Схематски приказ промене у величини и распореду кристала портландита у кречном тесту различите старости [78]	41
3.4	Структура клиноптилолита	48
4.1	Схематски приказ плана експеримента	56
4.2	Расподела величине честица природног зеолита	58
4.3	Гранулометријски састав речног агрегата	59
4.4	Гранулометријски састав дробљене опеке	61
4.5	Расподела димензија честица ситније опеке	61
5.1	Мешалица коришћена за справљање малтера	65

5.2	Начини неге узорака са додатком зеолита и дробљене опеке	66
5.3	Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са зеолитом при старости од 60 дана	68
5.4	Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са зеолитом при старости од 90 дана	68
5.5	Отворена порозност мешавина са зеолитом за основни и завршни слој малтера	69
5.6	Расподела величина пора према методи живине порозиметрије	71
5.7	Укупна порозност мешавина са зеолитом за основни и завршни слој малтера према методи живине порозиметрије	73
5.8	Резултати TG/DTA анализе мешавина за завршни слој при старости од 28 дана [15]	74
5.9	Резултати TG/DTA анализе мешавина за основни слој при старости од 28 дана [15]	75
5.10	Резултати TG/DTA анализе мешавина за основни слој при старости од 90 дана	76
5.11	Дифрактограми за мешавине за завршни слој при старости од 28 дана	77
5.12	Дифрактограми за мешавине за основни слој при старости од 28 дана	77
5.13	Дифрактограми за мешавине за завршни слој при старости од 90 дана	78
5.14	Дифрактограми за мешавине за основни слој при старости од 90 дана	78
5.15	Поређење коефицијента капиларног упијања малтера са зеолитом у односу на референте малтере	79
5.16	Криве упијања малтера са зеолитом при старости од 90 дана	80
5.17	Поређење упијања воде малтера са зеолитом у односу на референтне малтере	81
5.18	Криве сушења за период од 30 дана малтера са зеолитом за завршни и основни слој	82
5.19	Индекс сушења малтера за основни слој са зеолитом	83
5.20	Изглед узорка и посуде припремљених за испитивање паропропустљивости	84
5.21	Резултати мерења промене масе при испитивању паропропустљивости мешавина за завршни слој	84
5.22	Резултати мерења промене масе при испитивању паропропустљивости мешавина за основни слој	85
5.23	Паропропустљивост испитиваних малтерских мешавина са додатком зеолита	85
5.24	Испитивање коефицијента топлотне проводљивости	86

5.25	Чврстоћа при савијању референтних мешавина	87
5.26	Чврстоћа при притиску мешавина за завршни слој	88
5.27	Чврстоћа при притиску мешавина за основни слој	88
5.28	Резултати теста фенолфталеином у мешавинама за завршни слој при различитим старостима	89
5.29	Резултати теста фенолфталеином у мешавинама за основни слој при различитим старостима	90
5.30	Динамички модул еластичности мешавина за завршни слој	91
5.31	Динамички модул еластичности мешавина за основни слој	92
5.32	Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са дробљеном опеком при старости од 60 дана	93
5.33	Отворена порозност мешавина са дробљеном опеком за основни и завршни слој малтера	94
5.34	Односи коефицијента капиларног упијања малтера са дробљеном опеком и референтних малтера	95
5.35	Односи упијања воде малтера са дробљеном опеком и референтних малтера	96
5.36	Криве сушења малтера са дробљеном опеком	97
5.37	Чврстоћа при савијању малтера са дробљеном опеком	98
5.38	Чврстоћа при притиску малтера са дробљеном опеком	99
5.39	Резултати теста фенолфталеином у мешавинама са дробљеном опеком при старости од 60 дана	100
5.40	Модул еластичности малтера са дробљеном опеком при старости од 60 дана	101
5.41	Брзина проласка ултразвучних таласа кроз малтере са дробљеном опеком	102
5.42	Зависност између брзине ултразвука и чврстоће при савијању малтера са додатком дробљене опеке при старости од 60 дана	103
5.43	Поређење механичких и деформационих својстава кречних малтера са резултатима из литературе	105
5.44	Упоредни приказ отворене порозности референтних малтера при старости од 90 и 180 дана	105
5.45	Упоредни приказ коефицијената капиларног упијања референтних малтера при старости од 90 и 180 дана	106
5.46	Поређење механичких својстава кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе	107

5.47	Поређење отворене порозности кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе	108
5.48	Поређење коефицијента капиларног упијања кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе	109
5.49	Поређење чврстоће при савијању кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе	110
5.50	Поређење чврстоће при притиску кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе	111
5.51	Поређење отворене порозности кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе	112
5.52	Поређење коефицијента капиларног упијања кречних малтера са додатком дробљене опеке са резултатима из литературе	113
6.1	Изглед узорака камена сиге	116
6.2	Поступак израде узорака за испитивање трајности	117
6.3	Припрема узорака за испитивање трајности (изглед након премазивања епоксидом)	118
6.4	Припрема узорака за испитивање чврстоће приањања	119
6.5	Испитивање чврстоће приањања композитних узорака	119
6.6	Узорци типа А након сваког од 4 циклуса смрзавања	120
6.7	Узорци малтера 1/1 и 1/3 након сваког од 4 циклуса смрзавања	121
6.8	Узорци типа В/100 након након сваког од 4 циклуса смрзавања	121
6.9	Узорци малтера 1/1-20 и 1/3-40 након сваког од 4 циклуса смрзавања	122
6.10	Изглед површине узорка А 4 након сваког циклуса смрзавања	122
6.11	Изглед површине узорка В/100 2 након сваког циклуса смрзавања	122
6.12	Промене масе узорака типа А током циклуса смрзавања и одмрзавања	123
6.13	Промене масе узорака малтера 1/3 и 1/1 током циклуса смрзавања и одмрзавања	124
6.14	Промене масе узорака типа В/100 током циклуса смрзавања и одмрзавања	124
6.15	Промене масе узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20 током циклуса смрзавања и одмрзавања	125
6.16	Промене масе узорака типа В/50 током циклуса смрзавања и одмрзавања	125
6.17	Узорак малтера 1/1 непосредно пре испитивања чврстоће при притиску	126

6.18	Примери лома након испитивања чврстоће приањања узорака испитиваних на отпорност на дејство мраза и одговарајућих референтних узорака	126
6.19	Приказ начина формирања узорака и приказивања резултата у оквиру методе испитивања XRF	129
6.20	Упијање воде кроз циклусе композитних узорака изложених дејству воде . .	130
6.21	Упијање воде кроз циклусе композитних узорака изложених дејству раствора натријум-хлорида	130
6.22	Упијање воде кроз циклусе призматичних узорака малтера изложених дејству раствора натријум-хлорида	131
6.23	Сушење изабраних узорака ознаке А изложених дејству раствора натријум-хлорида	131
6.24	Сушење изабраних узорака малтера 1/3 и 1/1 изложених дејству раствора натријум-хлорида	132
6.25	Сушење изабраних узорака ознаке В/100 изложених дејству раствора натријум-хлорида	133
6.26	Сушење изабраних узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20 изложених дејству раствора натријум-хлорида	133
6.27	Сушење изабраних узорака ознаке В/50 изложених дејству раствора натријум-хлорида	134
6.28	Расподела натријум-хлорида по висини узорака типа А	134
6.29	Расподела натријум-хлорида по висини узорака типа В/100	134
6.30	Натријум-хлорид на површини узорка А 12 (SEM микрографија)	135
6.31	Натријум-хлорид у унутрашњости спољашњег слоја малтера у узорку А 12 (SEM микрографија)	135
6.32	Натријум-хлорид на површини узорка В/100 12 (SEM микрографија)	136
6.33	Калцијум-алуминијум-хлорид у унутрашњости завршног слоја малтера у узорку В/100 12 (SEM микрографија)	136
6.34	Изглед композитних и малтерских узорака након завршетка испитивања отпорности на дејство раствора NaCl	137
6.35	Упијање воде кроз циклусе композитних узорака изложених дејству раствора натријум-сулфата	139
6.36	Упијање воде кроз циклусе призматичних узорака малтера изложених дејству раствора натријум-сулфата	139
6.37	Сушење изабраних узорака ознаке А изложених дејству раствора натријум-сулфата	140

6.38	Сушење изабраних узорака малтера 1/3 и 1/1 изложених дејству раствора натријум-сулфата	140
6.39	Сушење изабраних узорака ознаке В/100 изложених дејству раствора натријум-сулфата	140
6.40	Сушење изабраних узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20 изложених дејству раствора натријум-сулфата	141
6.41	Сушење изабраних узорака ознаке В/50 изложених дејству раствора натријум-сулфата	142
6.42	Расподела натријум-сулфата по висини узорака типа А	142
6.43	Расподела натријум-сулфата по висини узорака типа В/100	142
6.44	Натријум-сулфат на површини узорка А 19 (SEM микрографија)	143
6.45	Формирање еtringита близу границе између основног и завршног слоја малтера узорка А 19 (SEM микрографија)	143
6.46	Натријум-сулфат на површини узорка В/100 16 (SEM микрографија)	144
6.47	Калцијум-алуминијум-сулфат у унутрашњости основног слоја малтера у узорку В/100 16 (SEM микрографија)	144
6.48	Изглед композитних и малтерских узорака након завршетка испитивања отпорности на дејство раствора Na_2SO_4	145
В.1	Резултати TG/DTA анализе малтера 1/1-20 при старости од 90 дана	184
В.2	Резултати TG/DTA анализе малтера 1/1-50 при старости од 90 дана	184
В.3	Резултати TG/DTA анализе малтера 1/3-20 при старости од 90 дана	185
В.4	Резултати TG/DTA анализе малтера 1/3-50 при старости од 90 дана	185
Г.1	Композитни узорак А и призматични узорци 1/1 и 1/3 третирани раствором NaCl	188
Г.2	Композитни узорак В и призматични узорци 1/1-20 и 1/3-40 третирани раствором NaCl	189
Г.3	Композитни узорак А и призматични узорци 1/1 и 1/3 третирани раствором Na_2SO_4	190
Г.4	Композитни узорак В и призматични узорци 1/1-20 и 1/3-40 третирани раствором Na_2SO_4	191

Списак табела

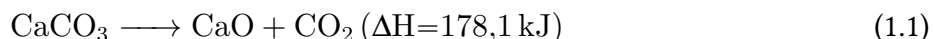
3.1	Резултати физичко-механичких испитивања историјских малтера [88]	34
3.2	Резултати физичко-механичких испитивања историјских малтера из различитих периода [151]	34
3.3	Резултати термогравиметријске анализе пронађених узорака малтера на Криту из различитих историјских периода [77]	35
3.4	Преглед минималних захтева за физичко-механичка својства кречних малтера [101]	39
3.5	Преглед физичких и механичких својстава кречних малтера	41
3.6	Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком пуцолана	45
3.7	Преглед резултата испитивања паропропустљивости кречних малтера са додатком пуцолана	47
3.8	Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене или спрашене опеке	52
4.1	Хемијски састав креча	57
4.2	Хемијски састав зеолитског туфа	57
4.3	Резултати модификованог Chapelle теста	58
4.4	Минералoшки састав зеолитског туфа (XRD анализа)	59
4.5	Хемијски састав песка	60
4.6	Основни параметри стања речних агрегата	60
4.7	Хемијски састав дробљене опеке	60
4.8	Основни параметри стања дробљених керамичких агрегата	61
5.1	Састав испитиваних мешавина за основни слој	64

5.2	Састав испитиваних мешавина за завршни слој	64
5.3	Резултати испитивања малтерских мешавина у свежем стању	66
5.4	Запреминске масе мешавина са додатком зеолита при старости од 28 дана . .	67
5.5	Параметри измерени применом методе живине порозиметрије	72
5.6	Коефицијент капиларног упијања и упијање воде референтних мешавина . .	79
5.7	Коефицијент топлотне проводљивости изабраних малтера	86
5.8	Запреминске масе малтера са додатком опеке при старости од 14 дана	93
6.1	Резултати испитивања физичко-механичких својстава природног камена . .	116
6.2	Ознаке композитних узорака	118
6.3	Резултати испитивања механичких својстава узорака излаганих цикличном смрзавању и одмрзавању	123
6.4	Количина соли по узорку	129
6.5	Резултати испитивања механичких својстава узорака третираних у раствору NaCl	138
6.6	Резултати испитивања механичких својстава узорака третираних у раствору Na ₂ SO ₄	145
6.7	Сумарни резултати испитивања отпорности на дејство раствора NaCl	149
6.8	Сумарни резултати испитивања отпорности на дејство раствора Na ₂ SO ₄ . . .	150
A.1	Преглед метода за испитивање отпорности на наизменично квашење и сушење	160
A.2	Преглед метода за испитивање отпорности на дејство мраза	162
A.3	Преглед метода за испитивање отпорности на дејство растворљивих соли . .	164
A.4	Преглед метода за испитивање отпорности на убрзано старење	171
B.1	Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком спрашене опеке	176
B.2	Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене опеке	179

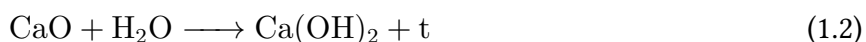
1 Увод

Малтери припадају групи вештачких камених материјала који се добијају као резултат очвршћавања малтерских смеша – хомогенизованих мешавина ситног агрегата и везивних супстанци на ваздуху, у влажној средини или у води [94]. Малтери се према намени могу поделити на малтере за: зидање, спољашње и унутрашње малтерисање, облагање (као спојно средство) зидних и подних површина, заштиту основног материјала од различитих утицаја, побољшање термоизолационих и акустичних својстава објеката, попуњавање спојева, инјектирање пукотина и шупљина итд. [42].

Малтер носи назив према врсти примењеног везива (кречни малтер, цементни малтер, кречно-цементни малтер, епоксидни малтер итд.). У кречним малтерима основно везиво је креч који се производи у неколико различитих облика. Живи (негашени) креч – CaO настаје печењем кречњака – CaCO₃ који не садржи нечистоће у виду силиката или алумината, на температурама од 900°C до 1200°C (једначина 1.1).



Живи креч се као везиво користио приликом зидања утврђења и средњовековних градова, тако што се процес гашења креча одвијао мешањем живог креча и влажног агрегата са накнадним додавањем воде. Том приликом ослобађа се одређена количина топлоте и долази до експанзије везивног материјала. У зависности од процеса гашења (хидратације) живог креча (једначина 1.2) производе се две врсте гашеног креча (калцијум-хидроксида) - Ca(OH)₂: одлежали креч или кречно тесто (водени раствор) и хидратисани креч (у прашкастом стању).



Уколико се вода додаје у стехиометријској количини (у прорачунатом моларном односу – вода/живи креч=0,22/1) добија се хидратисани креч, који се индустријски производи [62]. Добијени прах се складишти у сувом простору најмање 6 месеци пре дистрибуције [150], да би се у потпуности одвила реакција хидратације.

Поред наведених врста креча које очвршћавају на ваздуху у процесу карбонатизације (једначина 1.3), постоје и врсте које имају способност очвршћавања и у води и на ваздуху. Овде спадају природни хидраулични креч, хидраулични креч и формулисани креч. Природни хидраулични креч настаје печењем кречњака са примесама реактивних минерала у виду силиката и алумината. Хидраулични креч настаје печењем кречњака заједно са додатком цемента, згуре високих пећи или летећег пепела, док формулисани креч настаје мешањем хидратисаног креча са додацима који имају хидраулична и/или пуцоланска својства [145].



Пуцолани су супстанце без властитих везивних својстава, чији конституенти, у фином спрашеном стању, реагују на нормалним температурама са калцијум-хидроксидом и стварају стабилна нерастворна једињења са особинама везива. Пуцолани се најчешће деле према пореклу на природне и вештачке [42]. Природни пуцолани су према дефиницији материјали вулканског порекла, силикатног или алумино-силикатног састава. У природне пуцолане се убрајају вулкански туфови (налазиште Пуцуоли близу Напуља, налазиште на Санторинију, у Милосу итд.), дијатомејска земља, природни зеолити итд., док у вештачке пуцолане спадају калцинисане глине, силикатна прашина и летећи пепео [82]. У састав пуцолана најчешће улазе SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , па се као резултат хемијских реакција између ових оксида и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добијају различити хидросиликати, хидроалуминати и хидроферити калцијума који су тешко растворљиви у води [94].

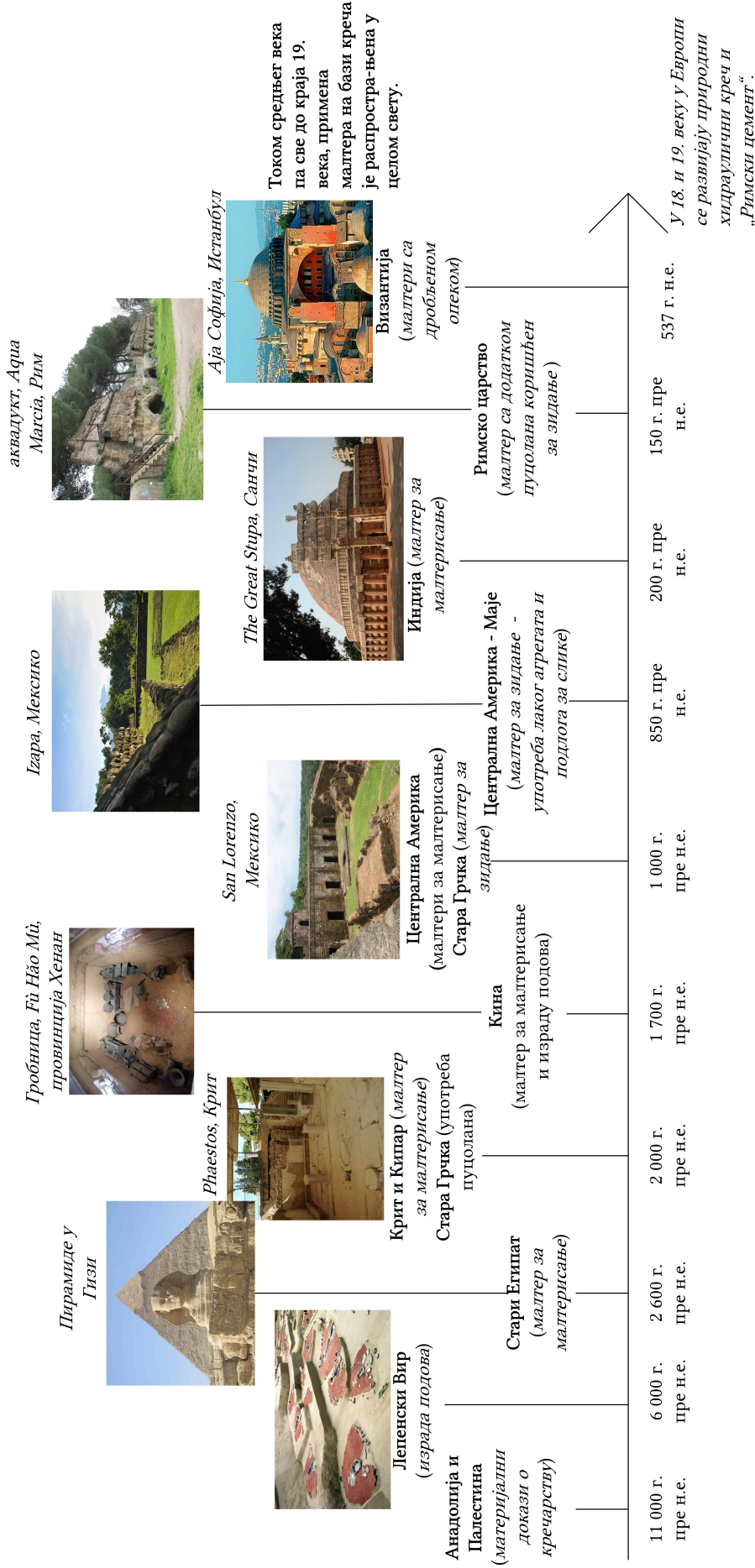
1.1 Проблем и предмет истраживања

Кречни малтери и кречни малтери са додатком пуцолана коришћени су приликом зидања и малтерисања грађевина током највећег дела развоја људске цивилизације. Најстарији материјални докази о производњи креча датирају из 11000 – 10000 година пре н. е., а пронађени су у југоисточној Анадолији, данашњој Турској. Постоје подаци и да је у раздобљу од 6000. до 4000. године пре н. е. креч био коришћен као везиво за зидање опеком у Палестини. У Европи једна од првих употреба кречних малтера била је при изради подова 6200-5400 година пре н. е. откривених на локалитету Лепенски вир. Малтери на бази креча пронађени су и на грађевинама на територијама које су биле под утицајем феничанске културе, затим Старе Грчке, Римског царства, Кине, Индије, Византијског царства, затим у градитељској оставштини Маја и Инка у Јужној Америци, Отоманском царству, током средњег века, па све до средине (краја) XIX века, када почиње њихова замена новооткривеним цементним малтерима [13] (слика 1.1).

Након озбиљних оштећења на објектима насталим услед коришћења неодговарајућих санационих материјала током четрдесетих година XX века, дошло је до усвајања Венецијанске повеље 1964. године. У оквиру повеље уведене су и следеће дефиниције:

1. "Концепт историјског споменика обухвата не само поједина архитектонска дела, већ и урбане и руралне амбијенте за које се утврди да представљају доказ одређене цивилизације, значајног развоја или историјског догађаја. Ово се не односи само на велика уметничка дела већ и на скромније радове из прошлости који су временом стекли културни значај".
2. "Заштита и рестаурација историјских споменика мора се користити свим наукама и техникама које могу допринети проучавању и чувању архитектонског наслеђа".
3. "Намера заштите и рестаурације споменика јесте да се очувају - не само као уметничка дела, него и као историјски докази".

Под појмом "историјски објекти", у оквиру ове дисертације, сматрају се архитектонска дела која представљају историјске споменике и архитектонски објекти који нису сврстани у споменике, али из одређеног разлога постоји потреба за њиховом рестаурацијом.



Слика 1.1: Историјски развој кречних малтера

Сматра се да је доношењем ове повеље уведен концепт компатибилности нових материјала (који се користе приликом санација и рестаруација објеката) и старих материјала (који се оригинално налазе на објекту). У старе материјале спадају сви материјали коришћени приликом изградње историјских објеката, као што су природни камен, опека, дрво, малтери за зидање и малтерисање и сл. Уколико је током времена дошло до промене технологије производње одређеног материјала, такав материјал добио је атрибут историјски (нпр. малтер или опека).

С обзиром на то да концепт изнет у Повељи није био довољно разрађен са техничког становишта, може се сматрати да тек од 1980. године почиње велико интересовање научне јавности за решавања проблема санација и рестаурација историјских објеката применом овог принципа. У општем случају, критеријуми компатибилности између постојећих малтера и малтера који се користе приликом рестаурације могу се дефинисати на више нивоа:

- према природи површине (боја, текстура, хрпавост),
- према саставу (тип везива, гранулометрија агрегата, хемијски састав)
- према нивоу чврстоће (чврстоћа при притиску, чврстоћа при затезању, чврстоћа приањања),
- према еластичности (модул еластичности, деформабилност),
- према хидрофизичким својствима (водонепропустљивост, паропропустљивост, капиларно упијање),
- према микроструктури (порозност, расподела величине пора) [151],
- према коефицијенту линеарног ширења [108].

Глобално посматрано, актуелна истраживања из ове области, која окупљају научнике различитих профила (архитекте, грађевинске инжењере, технологе, хемичаре, геологе, минералогe, конзерваторе итд.) крећу се у два основна правца:

- испитивање узорака историјских малтера узетих са различитих позиција и различитих објеката, као и развој нових метода за њихово испитивање,
- испитивање физичко-механичких својстава малтера справљених са различитим доступним компонентним материјалима који би били компатибилни са историјским малтерима и који би могли да се примене за санацију и рестаурацију оштећених малтера.

Током последњих тридесет година, велики број научних пројеката, као и студија случаја, бавио се управо овим темама [108]. Иако је показано да малтери на бази креча у највећој мери испуњавају услове компатибилности са историјским малтерима, њихова употреба у пројектима рестаурације историјских објеката је и даље ретка појава. Постоји потреба да се настави са научним истраживањем локално доступних материјала за израду кречних малтера, као и локалних услова средине у којој ће се они примењивати. Такође, од великог значаја би било и унапређење практичних знања извођача радова са кречним малтерима [159]. Сматра се да је једини начин да се премости празнина између знања и праксе приликом санације историјских објеката, развијање приручника, правилника, стандарда и кодова за

санацију зиданих историјских објеката. Оваква стандардизација би требало да се односи на конкретне материјале и технике. На овај начин би се директно утицало и на квалитет и трошкове конзерваторских радова. Проблеми који се јављају у пракси обухватају и следеће чињенице:

- у већини рестаурационих пројеката, студија постојећих материјала није предвиђена буџетом, или су предвиђени трошкови веома ограничени,
- јављају се тешкоће око проналажења адекватних компонентних материјала на тржишту,
- обично су потребни специјализовани техничари за интервенције на историјским објектима,
- приликом пројектовања састава малтера за санацију свака лабораторија прати своју методологију засновану на претходним (пре свега сопственим) искуствима, не постоје правилници о санацијама историјских зграда,
- системи праћења, који би омогућили да се током времена сниму понашање малтера коришћених приликом санације, не постоје у домену рестаурације. [108].

Услови компатибилности, нису једини које би малтер намењен за санацију или рестаурацију историјских објеката требало да задовољи. Идеални малтер, намењен за санацију, би требало да има и следећа својства:

- лака обрадљивост,
- брзо и поуздано очвршћавање у сувој и влажној средини,
- контролисано скупљање током очвршћавања,
- механичке, термичке и структурне карактеристике, које су блиске вредностима измереним код елемената за зидање (природни камен, опека итд.),
- најнижи могући садржај растворљивих соли [112],
- не доприноси даљим оштећењима на конструкцији,
- не преноси велика напрезања постојећим материјалима са којима је у контакту,
- не задржава воду унутар конструкције [90, 107, 161],
- одговарајућа отпорност на дејство мрза, цикличне промене температуре и влажности ваздуха [160]
- у случају малтера за малтерисање, мора имати адекватну прионљивост за подлогу.

На територији Србије још увек нису извршена опсежна истраживања из ове области. Не постоји систематизација својстава историјских малтера пронађених на различитим налазиштима широм земље, а такође не постоји ни преглед могућности коришћења локално доступних материјала за справљање малтера компатибилних са постојећим материјалима. Иако је све веће интересовање за ову област истраживања и њену примену у пројектима санације и рестаурације, сви претходно наведени проблеми су применљиви и на ситуацију у Србији.

1.2 Циљ истраживања и методологија

Малтери за спољашње малтерисање, представљају спољашњу облогу конструкције и изложени су утицајима спољашње средине. Из тог разлога потребно је обратити посебну пажњу на негу и периодична обнављања оштећених делова малтера. Проблеми који се јављају приликом рестаурацијских радова на фасадама везани су за начине чувања постојећих остатака оригиналног малтера и замене недостајућих делова малтерима који ће имати одговарајућа механичка, физичка и естетска својства, као и задовољавајућу трајност. Поред свих претходно наведених услова компатибилности и потребних својстава, нови малтери не смеју да изазову даље пропадање постојећих материјала. Са друге стране, нови малтер, осим замене оштећеног материјала, има улогу да заштити постојеће материјале у конструкцији и да са тим у вези поседује одговарајућу трајност [118]. У прошлости, ови малтери су најчешће наносени у већем броју слојева од којих је сваки имао своју функцију, као и дефинисан састав и својства.

Основне хипотезе научног истраживања у оквиру ове дисертације јесу:

- Проблем трајности композитних материјала, посматран кроз призму историјских објеката старих више векова, може се решавати и коришћењем материјала нижих механичких својстава.
- Кречни малтери са пуцоланским додатком у ограниченом проценту (до 20%) имају више почетне вредности чврстоћа при притиску и савијању, и мало смањење порозности у односу на референтне кречне малтере, уколико се негују на адекватан начин.
- Коришћењем зеолита и дробљене опеке као додатака кречним малтерима биће добијени малтери са физичко-механичким својствима компатибилним са историјским малтерима.
- Кречни фасадни малтери примењују се увек као вишеслојни системи, при чему сваки слој има своја тачно одређена својства, па би и испитивање трајности ових материјала требало спроводити на узорцима формираним у виду вишеслојних система.
- Одлежали креч (кречно тесто) позитивно утиче на трајност кречних малтера.

Основни циљеви научног истраживања приказаног у овом раду јесу:

- анализа и систематизација доступне литературе и резултата истраживања о малтерима на бази креча коришћеним на простору Србије и у оквиру релевантних градитељских традиција;
- спровођење експерименталних испитивања која ће омогућити дефинисање оптималних рецептура и испитивање микроструктурних, физичко-механичких, хидрофизичких и термотехничких својстава кречних малтера са додацима: природним зеолитом и дробљеном опеком;
- испитивање трајности двослојних малтерских система, формираних на основу претходно дефинисаних рецептура, нанесених на површину камена;
- дефинисање смерница које би помогле при доношењу одлуке о примени формираних малтерских рецептура;

- унапређење метода испитивања кречних малтера и кречних малтера са додатком пуцолана, које још увек нису стандардизоване;
- давање оцене могућности практичне примене описаних малтерских мешавина, њихове компатибилности са историјским малтерима, као и смерница за даља истраживања.

Рад на наведеној теми реализован је истовременом применом теоријског приступа ослоњеног на податке добијене из литературе и практичног приступа, заснованог на сопственим резултатима оствареним у оквиру експерименталних истраживања. Такође, извршена је анализа, систематизација и компарација две поменуте групе резултата, као и њихова синтеза и интерпретација у смислу практичне примене. Приликом спровођења ових активности, коришћене су стандардне методе нумеричке анализе и математичке статистике.

1.3 Структура рада

Дисертација је подељена у седам поглавља, од којих је прво "Увод", затим "Методe испитивања кречних малтера" и "Преглед резултата истраживања кречних малтера", након чега су приказани "План истраживања и испитивања компонентних материјала", "Испитивања малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке", "Испитивање трајности малтера на композитним узорцима" и коначно "Завршна разматрања са смерницама за даљи рад".

У уводном поглављу објашњени су основни појмови везани за кречне малтере, дефинисан је проблем, предмет и циљеви истраживања и приказана је структура тезе.

У поглављу "Методe испитивања кречних малтера" дат је преглед метода које се најчешће користе приликом испитивања различитих својстава кречних малтера. Затим су у поглављу "Преглед резултата истраживања кречних малтера" приказани резултати истраживања спроведених на малтерима са кречним тестом као везивом, малтерима са додатком пуцолана и са додатком дробљене опеке. Такође, у овом делу је дат и преглед својстава историјских малтера справљених са овим врстама компонентних материјала, о којима имамо сазнања. Приказан је и осврт на кречне малтере коришћене на територији Србије и сродних градитељских традиција.

У поглављу "План истраживања и испитивања компонентних материјала" објашњен је програм целокупних истраживања обављених у оквиру ове дисертације, а затим су приказани резултати испитивања компонентних материјала који су послужили као улазни параметри приликом пројектовања малтерских мешавина.

У поглављу "Испитивања малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке" објашњено је формирање рецептура мешавина са додатком природног зеолита са једне и дробљене опеке са друге стране, као и резултати испитивања микроструктурних, хидрофизичких и механичких својстава ових малтера. Добијени резултати су упоређени са резултатима приказаним у поглављу "Преглед резултата истраживања кречних малтера". Након анализе одабране су малтерске мешавине, које су искоришћене за справљање композитних узорака који су испитивани у наредном поглављу.

"Испитивање трајности на композитним узорцима" је поглавље у коме је прво објашњена методологија припреме вишеслојних узорака од малтера на подлози од камена. Затим су описане методе примењене за испитивање отпорности на дејство мрза, на неизменично

квашење и сушење и на дејство растворљивих соли. Приказани су резултати испитивања и упоређени са резултатима из литературе. Коначно, дати су коментари везани за примењене методологије испитивања са освртом на предности и мане усвојеног приступа, а затим и поређење отпорности на дејство мраза и растворљивих соли испитиваних малтера.

На крају, у поглављу "Завршна разматрања са смерницама за даљи рад", дати су најважнији закључци спроведених истраживања и разматране могућности даљег развоја истраживања. Након списка литературе, у прилозима дати су табеларни прегледи, нумерички подаци и фотографије, који су због обимности изостављени из главног дела тезе.

2 Методе испитивања кречних малтера

Како је већ наведено у уводном делу, велики број истраживања кречних малтера данас се заснива на испитивању нових мешавина са хидратисаним или природним хидрауличним кречом као основним везивом који је делимично замењен најчешће локално доступним природним пуцоланима. Да би се својства ових новонасталих материјала сагледала са свих аспеката важних за њихову примену у пројектима санације и рестаурације историјских објеката, потребно је извршити опсежна физичко-механичка, хидрофизичка, хемијска и микроструктурна испитивања, као и испитивања трајности. Из тог разлога су у овом поглављу представљене најчешће примењиване методе испитивања за овај тип материјала и објашњени најчешће коришћени термини.

Методе испитивања у овом поглављу могу се поделити на методе испитивања малтера у свежем и очврслом стању, а затим и на стандардизоване и нестандардизоване методе. Код нестандардизованих метода наведене су методе испитивања које се најчешће примењују, а које су оригинално развијене за други тип материјала, или је дат преглед коришћених индивидуално развијених метода које су доступне у научној литератури.

2.1 Обрадљивост и уградљивост малтера

Обрадљивост и уградљивост малтера за малтерисање представљају врло важна својства малтера. Међутим, начин испитивања и квантификација ових својстава најчешће се своди на одређивање конзистенције малтера. Конзистенција представља меру обрадљивости малтерске смеше, као способности смеше да се у танком и хомогеном слоју нанесе на одређену подлогу. Конзистенција малтера зависи од више фактора као што су: врста, количина и гранулометријски састав агрегата; врста и количина везива; количина воде; хемијски додаци, поступак справљања, а највише масени однос везива и воде (водовезивни фактор).

Према тренутно важећим стандардима, конзистенција малтера се може испитати на два начина: методом распростирања на потресном столу [135] и методом пенетрације клипа [136]. У случају примене прве методе, мера конзистенције је просечна вредност пречника распростирања малтерске смеше уграђене у зарубљени конус постављен на потресном столу, након 15 потреса који се производе брзином од једног потреса у секунди. На основу вредности пречника распростирања, према стандарду SRPS EN 1015-6 [137], конзистенција може бити течна (>200 mm), пластична (140-200 mm) и крута (<140 mm). Према искуствима из праксе овакви начини испитивања нису у потпуности прилагођени кречним малтерима. Ипак, у недостатку других дефинисаних метода приликом формирања рецептура кречних малтера у највећем броју случајева користе се циљане вредности пречника распростирања.

Rugenberg *et al.* [122] предложили су неколико додатних параметара које би требало узимати у обзир приликом испитивања малтера у свежем стању. Ови параметри су: садржај воде, запреминска маса малтера у свежем стању, садржај увученог ваздуха и задржавање воде. Иако за свако од набројаних испитивања постоји стандардизована процедура, у литератури ови резултати врло често нису уврштени [137, 138, 146]. Обрадљивост малтера, у овом раду, описивана је и кроз следеће параметре, изведене из искуства два обучена мајстора: конзистенција (процена крутости материјала током ручне обраде - ок, + вискозан, - ретка течност), извођење (описује колико глатко се може нанети малтер тако да се направи равна површина: 1-лако, 5-круто), стабилност (тенденција свежег малтера да склизне низ вертикалну површину: 1-стабилан, 5-велика могућност да ће склизати), прскање (тенденција за стварање прлина и пукотина услед скупљања). Аутори су мишљења да комбинација свих ових својстава даје најбољу слику о понашању малтера у свежем стању.

2.2 Запреминска маса малтера у свежем и очврслом стању

Запреминска маса малтера у свежем стању ($\gamma_{m,sv}$) мери се непосредно након уграђивања свежег малтера и рачуна се као количник разлике између масе пуног и празног калупа и запремине малтера у калупу (према стандарду EN 1015-6 [137]). У ове сврхе најчешће се користи стандардни троделни калуп у који се могу уградити три узорка облика призме димензија $4 \times 4 \times 16$ cm.

Запреминска маса малтера у очврслом стању (γ_m) рачуна се као количник масе узорка малтера и његове запремине. За прорачун запремине малтера могу се усвојити номиналне вредности димензија, стварне измерене вредности или стварна запремина узорка одређена методом хидростатичке ваге. Вредности запреминске масе малтера зависе у првом реду од коришћене врсте и количине агрегата, а затим и од начина неге. У случају кречних малтера код којих се чврстоће развијају под утицајем пуцоланске реакције и реакције карбонатизације, веће вредности запреминске масе се остварују у случају када примат има реакција карбонатизације.

2.3 Порозност малтера

Порозност кречних малтера (p), у општем случају, већа је од порозности цементних малтера и у великој мери утиче на својства ових малтера. Ипак, не постоји стандард који дефинише испитивање порозности малтера у очврслом стању, па се у истраживањима најчешће примењује стандард за одређивање отворене порозности природног камена SRPS EN 1936 [143] или RILEM-ова препорука за одређивање отворене порозности бетона RILEM CPC 11.3 [117]. Оба стандарда се заснивају на засићењу узорка у вакууму и мерења њихове масе у потпуно сувом стању (m_0), водом засићеном стању (m_{ov}) и у потопљеном стању (m_{op}). Позитивна страна предметних испитивања јесте та што се користе узорци већих димензија (половина или трећина малтерских призми). Мана ових испитивања јесте што вода може реаговати са неком од компоненти малтера или их растворити, па се из тог разлога добијају веће вредности мерења. Према SRPS EN 1936 узорци осушени до константне масе се постављају у десикатор и држе на притиску од 500 Pa током 2 сата. Затим се током наредних 15 минута у систем пушта вода док сви узорци не буду у потпуности потопљени. У овом периоду у систему се такође одржава вакуум. Када се узорци прекрију водом у систем улази ваздух и

притисак се враћа на атмосферски. Након 24 часа узорци се ваде из воде и мери се њихова маса, која представља масу водом засићених узорака (m_{ov}) и њихова привидна маса (m_{op}), помоћу хидростатичке ваге. Узорци се затим опет суше до константе масе која се бележи као маса сувих узорака (m_0). Отворена порозност се рачуна према изразу 2.1.

$$p_o = \frac{m_{ov} - m_0}{m_{ov} - m_{op}} \times 100(\%) \quad (2.1)$$

На основу измерених вредности може се одредити и упијање воде под притиском (U_p), као што је приказано у изразу 2.2.

$$U_p = \frac{m_{ov} - m_0}{m_0} \times 100(\%) \quad (2.2)$$

Уколико је могуће, корисно је урадити испитивање порозности методом живине порозиметрије која је је описана у наредном поглављу, јер се на овај начин (осим укупне порозности) добијају и подаци о расподели величина пора и средњем радијусу пора у испитиваним узорцима.

2.4 Расподела величина пора - живина порозиметрија

Испитивање микроструктурних својстава малтера, пре свега расподеле димензија пора, најчешће се спроводи коришћењем живине порозиметрије (*Mercury Intrusion Porosimetry - MIP*). Метода се заснива на принципу да жива као течност чији је контактни угао већи од 90° може само под притиском ући у порни систем испитиваног материјала. У том смислу, убризгавањем течне живе у порозни систем малтера, уз постепено повећавање притиска убризгавања, могуће је мерити запремину убризгане живе при свакој карактеристичној вредности притиска P . Уколико се уведе претпоставка да су све поре цилиндричног облика са полупречником отвора поре r , тада важи следећа релација (Washburn једначина):

$$r = (-2\sigma \cos(\theta))/P, \quad (2.3)$$

где је:

- P - притисак при убризгавању изражен у Pa ,
- σ - површински напон живе који износи $0,485N/m$,
- θ - контактни угао између живе и површине (може се претпоставити да износи 140°),
- r - полупречник отвора поре.

Када се ове вредности замене добија се да је $r = 0,735/P$ [103, 121].

Више различитих фактора могу утицати на тачност мерења. Уколико се ради о испитивању материјала са ниским вредностима чврстоће при притиску, може доћи до оштећења зидова најмањих пора, што доводи до погрешне процене о броју и величини ових пора. Грешке у процени резултата теста настају и услед уведених почетних претпоставки, јер су ретки

порни системи са порама цилиндричног облика, а контактни угао често нема константну вредност. Такође, специфичности сваког материјала могу да утичу на резултате мерења.

Резултати добијени применом методе живине порозиметрије најчешће се користе на један од следећих начина:

- преглед криве дистрибуције величина пора да би се описале промене структуре пора материјала квалитативно,
- коришћење дефинисаних параметара, који су изведени из криве дистрибуције пора, као кључних вредности за процену квалитета и/или трајности материјала,
- процена инжењерских својстава грађевинских материјала на бази квантитативних односа или емпиријских модела који описују корелацију између параметара који описују димензије пора и њихове макроскопске карактеристике.

Неке од основних информација о испитиваном материјалу које се могу добити на основу описаног испитивања приказане су на слици 2.1. Радијус пора представља пречник отвора поре, док кумулативна запремина пора, изражена у mm^3/g , представља укупну запремину пора идеализованог цилиндричног облика, чији је пречник мањи или једнак посматраном радијусу пора, у 1 g испитиваног материјала.



Слика 2.1: Важни параметри добијени методом живине порозиметрије [92]

2.5 Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест

Развој реакције карбонатизације, као основног механизма очвршћавања кречних малтера најчешће се прати применом фенолфталеинског теста. Како се ова реакција обично развија од спољашњих ивица ка центру (језгру) узорка, као мера развоја реакције узима се дебелина карбонатизованог слоја мерено од спољашњих ивица узорка. Испитивање се заснива на боји једнопроцентног раствора фенолфталеина након што се он попрска по тек полумљеној

површини узорка. У деловима где преовладава базна средина (где још увек постоји велика количина $\text{Ca}(\text{OH})_2$) површина попрскана раствором постаје љубичаста. На деловима попречног пресека који су неутрални, јер је већ дошло до реакције карбонатизације боја попречног пресека остаје непромењена. Иако се ова метода не може сматрати у потпуности прецизном, њена примена је због једноставности извођења и брзине врло распрострањена.

2.6 Термогравиметријска и диференцијална термогравиметријска анализа - TG/DTA

Хемија чврстог стања користи термалну анализу за изучавање реакција у чврстом стању, термичких деградационих реакција, фазних прелаза и фазних дијаграма. Термичка анализа обухвата неколико метода од којих су за потребе испитивања кречних малтера најважније следеће две:

- Термогравиметријска анализа (TGA): прати се промена масе;
- Диференцијална термичка анализа (DTA): прати се промена температуре.

Радни температурни опсег уређаја је најчешће 200-1600°C, док се брзина загревања креће од 10 до 20 °C/min. Испитивање се може вршити на ваздуху, али се чешће за поменуте материјале користи мерење у азоту. Предност ове методе је што је за испитивање потребна мала количина узорка (свега неколико mg). Из тог разлога се скоро увек користи приликом анализа историјских малтера, као једна од метода за дефинисање његовог састава. С обзиром на то да ова метода даје више података о саставу везива и производа који се развијају у малтеру током његовог очвршћавања, уобичајено је да се пре испитивања изврши просејавање спрашеног узорка да би се у што већој мери елиминисало присуство агрегата. Приликом испитивања нових малтерских мешавина ова метода се у највећој мери користи за праћење развоја производа пуцоланске реакције и/или реакције карбонатизације.

DTA криве представљају приказ квалитативни развој реакција хидратације и карбонатизације. Најизраженији пикови приметни код кречних малтера са пуцоланским додацима су на температурама између 100°C и 250°C, што одговара дехидрацији хидратисаних фаза, око 480°C, што одговара декомпозицији калцијум-хидроксида и између 600°C и 800°C, што одговара декомпозицији калцијум-карбоната [36].

2.7 Рендгенска флуоресценција - XRF

Рендгенска флуоресценција - XRF је неструктивна аналитичка техника која се користи за одређивање елементарног састава материјала. Заснива се на процесу у ком електрони, побуђени X-зрацима, напуштају своје орбиталне позиције при чему се ослобађа енергија карактеристична за сваки специфични хемијски елемент. До побуђивања електрона долази када је енергија X зрака виша од енергије која везује електроне у њиховим орбитама. Ослобођена енергија једнака је разлици енергија електрона у различитим орбитама елемента, а региструје се помоћу детектора у XRF инструменту. Време потребно за извршење мерења зависи од природе узорка и нивоа прецизности и креће се од неколико секунди до неколико

минута. С обзиром на то да су развијени ручни, преносиви, XRF уређаји, ова метода спада у недеструктивне теренске методе које се често примењују приликом испитивања старих објеката пре и након завршетка санационих радова.

2.8 Дифракција X зрака - XRD

Дифракција X зрака (X-ray diffraction pattern - XRD) представља график интензитета X зрака који се расипају под различитим угловима по узорку. Користи се као брза аналитичка техника за идентификацију фаза кристалних материјала. Заснива се на интерференцији монохроматских X-зрака и кристалног узорка. Детектор се креће у круг и његов положај се бележи као угао 2θ . Детектор бележи број X-зрака који су примећени при сваком углу 2θ . Интензитет X-зрака се обично бележи као укупан број зрака или број забележених зрака по секунди. Свака фаза, тј. сваки специфични хемијски и атомски распоред поседује јединствен "шаблон" X-зрака. Аморфни материјали, као што је стакло, немају оштро изражене дифракционе пикове. Дифрактограм мешавине представља једноставну суму дифрактограма појединачних фаза [126].

Ова метода се у анализи узорака историјских малтера користи да би се квалитативно одредио састав везивног камена и коришћеног агрегата. Такође, коришћењем дифрактограма може се детектовати и присуство хидрауличних компоненти и неких других производа реакције саставних материјала у малтеру. Слично као и код примене TG/DTA анализе, довољно је имати малу количину узорка, свега неколико милиграма. Неке од мана ове методе су високи трошкови опреме, затим непостојање информација о односима различитих компоненти малтера и њиховој интеракцији, па се скоро увек користи у комбинацији са још неким техникама, као што су петрографија или скенирајући електронски микроскоп [162].

2.9 Фуријеова инфрацрвена трансформација - FTIR

Фуријеова инфрацрвена трансформација - FTIR представља најчешће коришћену методу инфрацрвеног спектроскопије. Када зраци инфрацрвеног спектра пролазе кроз узорак, део зрачења се апсорбује, а део пролази кроз узорак. Резултујући сигнал на детектору је спектар добијен Фуријеовом трансформацијом, који је јединствен за молекулску структуру узорка. Из тог разлога, метода се примењује како за анализу минералног састава историјских малтера, тако и за детектовање промена током времена у саставу нових малтера, нпр. праћењу утроска портландита или стварања калцита. За испитивање је довољно имати малу количину узорка (неколико милиграма), а резултати се добијају у кратком временском периоду.

2.10 Оптичка микроскопија

Оптичка микроскопија под различитим видовима поларизоване и неполаризоване светлости даје могућности одређивања минералног састава малтера, идентификацију агрегата и везива, као и различитих додатака (органичних и неорганичних). Резолуција је обично ограничена на $1 \mu m$, а може се посматрати узорак површине од 4 до 5 cm^2 . Микроскопија се изводи на танким пресецима, специјално припремљеним за ову намену. Сама припрема

захтева вештину и искуство, посебно у случају узорака кречних малтера, јер се ради о врло порозним материјалима малих чврстоћа. Уколико се приликом припреме узорака користи флуоресцентна смола, као резултат се могу добити и доста прецизни подаци о порозности испитиваног малтера. Такође, метода даје увид и у хомогеност узорка и квалитет уградње.

2.11 Скенирајућа електронска микроскопија - SEM

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) користи електроне приликом формирања слике. Постоје три основна начина примене: секундарни електрони, позадинско расејање и енергетско-дисперзивна техника (EDX). Методом прикупљања секундарних електрона који се одбијају са горњих слојева атома добијају се информације о топологији и морфологији површине испитиваног материјала. Најчешће се примењује на необрађене површине лома. У методи позадинског расејања користе се електрони високих енергија који еластично интерреагују са атомима узорка. Ова метода се обично примењује на полираним танким пресецима. SEM-EDX техника омогућава одређивање хемијских елемената присутних у одабраној тачки на површини у којој се детектују сви долазећи X-зраци симултано.

У анализи историјских малтера и нових мешавина справљених за потребе санације и рестаурације старих објеката ова метода се примењује за прикупљање информација о саставу и морфологији везива, контактним зонама између компонентних материјала и различитих фаза које су сувише мале да би се приметиле оптичким микроскопом. Ова метода дозвољава довољно детаљно истраживање површинске микроструктуре узорка уз анализу хемијског састава жељене тачке или површине. Предности SEM-EDX анализе су: недеструктивни начин испитивања вредних узорака, резолуција на нано нивоу, могуће обухватање веће или мање испитне површине у зависности од подешавања увећања, квалитативна и квантитативна анализа омогућена спаривањем SEM и EDX анализа [93]. Са развојем ове технике, потреба за посебном припремом узорака је минимизирана, па је тиме примена ове методе додатно олакшана. Недостаци ове методе су висока цена опреме, као и потреба за искусним и специјализованим оператерима и аналитичарима за испитивање одређених група материјала.

Додатна примена у области испитивања материјала коришћених приликом изградње историјских објеката, јесте у праћењу промена у структури материјала услед деградацијских процеса изазваних спољашњим утицајима. Ово се посебно односи на оштећења изазвана кристализацијом соли у порима малтера. Метода се данас примењује како приликом испитивања узорака постојећих малтера, тако и приликом испитивања новосправљаних малтера предвиђених за рестаурацијске радове на историјским објектима. Такође, метода се може применити и на праћење успеха примењених метода консолидације или санационих радова [93].

2.12 Трансмисиони електронски микроскоп - TEM

Трансмисиони електронски микроскоп представља технику у којој сноп електрона пролазећи кроз узорак формира слику. Узорци су најчешће ултратанки пресеци дебљине мање од 100 nm. Слика се формира на основу интеракције електрона са узорком. Слика се затим увећава и фокусира на флуоресцентни екран, слој фотографског филма или сензор. На овај начин добијају се слика са значајно бољом резолуцијом у односу на оптичке микроскопе. Користи

се најчешће приликом испитивања компонентних материјала коришћених за справљање малтера, у првом реду кречног теста.

2.13 Хидрофизичка својства

Најчешћи узроци пропадања порозних материјала кроз време повезани су са дејством воде у сва три агрегатна стања. На то пре свега утичу брзина и способност упијања воде, брзина и способност сушења, циклично смрзавање и одмрзавање, транспорт растворљивих соли итд. [12]. Да би било могуће описати понашање материјала под дејством воде и водене паре, испитују се следећа својства порозних материјала: коефицијент капиларног упијања (A), масено упијање воде (U), индекс сушења (DI) и паропропустљивост (ω_{pv}). Ова својства су уско повезана са укупном порозношћу материјала и расподелом димензија пора чије је одређивање описано у поглављима 2.3 и 2.4. Поред ових испитивања, у склопу испитивања трајности материјала врши се испитивање отпорности на дејство мраза као и отпорности на дејство растворљивих соли који су описани у оквиру поглавља 2.16.

2.13.1 Коефицијент капиларног упијања и упијање воде

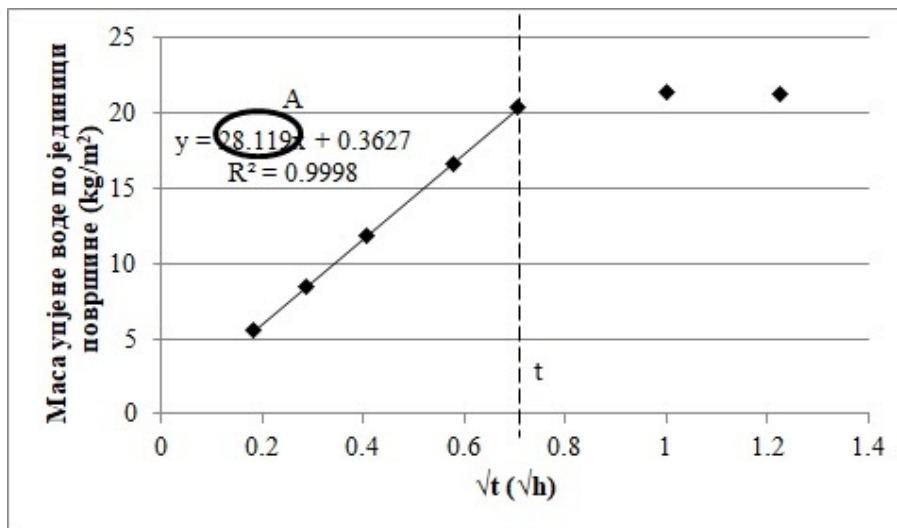
Коефицијент капиларног упијања малтера одређује се према стандарду EN 1015-18 [132]. Призматични узорци који су претходно осушени до константне масе и са бочних страна премазани водонепропусним премазом (нпр. парафином), а затим преполовљени на две приближно једнаке половине, потапају се у воду до висине од 5-10 mm. Ниво воде се одржава константним током испитивања. Према стандарду мери се маса узорака након 10 min и након 90 min од тренутка када су узорци дошли у контакт са водом. Коефицијент капиларног упијања A се рачуна као зависност количника масе упијене воде по јединици површине између 10. и 90. минута од корена времена и изражава у $kg/m^2\sqrt{min}$ (једначина 2.4).

$$A = \frac{m_{90} - m_{10}}{\sqrt{90} - \sqrt{10}} \quad (2.4)$$

С обзиром на то да малтери на бази креча у просеку упијају воду већом брзином у односу на цементне малтере, дефинисани временски интервал мерења често није примењив за овај тип материјала. Из тог разлога се прибегава учесталијем мерењу масе узорака. У склопу експеримента у овом раду усвојени су интервали од 5, 10, 20, 30, 60 и 90 минута. На овај начин до вредности коефицијента капиларног упијања се долази провлачењем линеарне функције кроз тачке на дијаграму које припадају делу где још увек није дошло до засићења узорка (као што је то приказано на слици 2.2. Такође, пошто се најчешће испитивање врши на узорцима сличне висине (са 8 cm), као један од излазних параметара овог теста узима се и потребно време (t) док не дође до засићења узорака (слика 2.2).

Уколико се узорци оставе зароњени у воду и након истека 90. минута до достизања потпуног засићења (најчешће 48 сати од тренутка спуштања узорака у воду) може се одредити масено упијање испитиваних материјала (видети једначину 2.5).

$$U = \frac{m_{ov} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.5)$$



Слика 2.2: Одређивање коефицијента капиларног упијања код порозних материјала [16]

2.13.2 Криве и индекс сушења

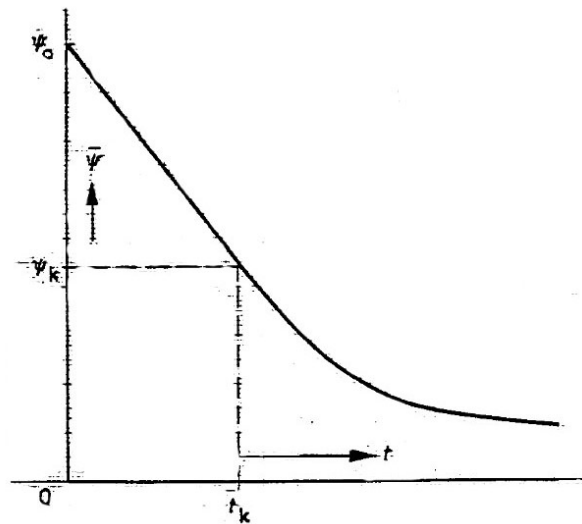
Својства порозних материјала повезана са њиховом способношћу сушења након засићења дефинисана су у препорукама RILEM-а [116] и у оквиру италијанске норме NORMAL 29-88. У оквиру наведених стандарда дефинишу се следећи појмови и величине: крива сушења, брзина сушења и индекс сушења. Процес сушења у порозним материјалима зависи од већег броја фактора, као што су почетна количина воде у узорку, почетна дистрибуција воде у узорку, критични садржај воде, паропропустљивост и димензије узорка [116]. Узорци који су претходно засићени водом (најчешће коришћени за испитивање капиларног упијања воде) чувају се у клима комори на температури од 20°C при константној релативној влажности (најчешће од 50% или 40%). Узорцима се периодично мери маса до достизања константне вредности. На основу добијених података цртају се криве сушења, и рачунају коефицијент сушења и индекс сушења.

Крива сушења представља зависност просечног садржаја влаге у узорку, који је пре почетка сушења потпуно засићен водом, од времена (слика 2.3). Крива се обично може поделити на два дела. У првом делу ($0 < t < t_k$), садржај влаге се смањује, мање - више линеарно са временом, тако да је брзина сушења у овом делу константна. После времена, означеног као t_k , брзина сушења опада и крива добија конкаван облик.

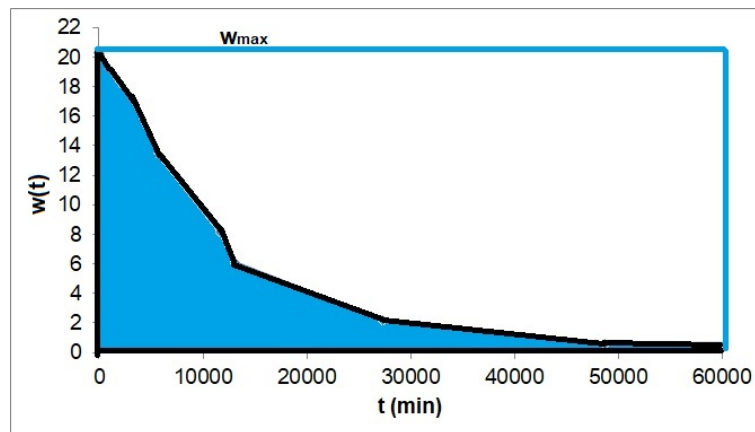
Индекс сушења (DI), рачуна се као проценат површине испод дијаграма промене масе воде у узорку у функцији од времена, у односу на производ максималне масе воде (w_{max}) и посматраног временског интервала (видети слику 2.4). У општем случају индекс сушења је дефинисан као у формули 2.6.

$$DI = \frac{\int_0^t w(t) dt}{w_{max} \times t} \quad (2.6)$$

У првом случају, код прорачуна брзине сушења што је нагиб криве већи, тј. што је брзина сушења већа, сушење се брже одвија. Супротно томе, што је индекс сушења већи, сушење се спорије одвија.



Слика 2.3: Одређивање криве сушења [116]



Слика 2.4: Одређивање индекса сушења

2.13.3 Паропропустљивост

Паропропустљивост представља једно од основних својстава кречних малтера коришћених за спољашње и унутрашње малтерисање објеката. Брзо испаравање водене паре кроз овај материјал уско је повезано са способношћу сушења малтера, а самим тим и конструкције, чиме се продужава њен век трајања. Из тог разлога врло је важно испитати ово својство код свих малтера који би били коришћени приликом санација и рестаурација површина историјских објеката.

Најчешће се испитивање спроводи методом сувог и мокрог суда, тако што се унутар суда коришћењем засићених раствора различитих соли обезбеђује константан висок или низак проценат релативне влажности, док се са горње површине узорка постављеног на суд одржавају константне вредности температуре и релативне влажности (најчешће $T=20^{\circ}\text{C}$ и $RH=50\%$). У методи мокрог суда користи се засићен раствор KNO_3 који одржава релативну влажност од 93,2% изнад своје површине, док се у методи сувог суда користи засићен раствор LiCl који одржава релативну влажност од 12,4% изнад своје површине. Цели систем посуде са раствором соли изнад које се налази узорак, поставља се у клима комору у константне услове (температура 20°C , релативна влажност 50%). Током трајања испитивања у одређеним временским интервалима бележи се маса посуде са узорком, као и време у ком се врши мерење. Трајање експеримента као и интервал између два суседна мерења, одређују се на

основу очекиваних својстава испитиваних материјала. Испитивање се завршава када се достигне равнотежно стање константног губитка или повећања масе система.

У зависности од стандарда, дефинишу се различите величине везане за својство паропропустљивости, тако да су у наставку наведени појмови који се најчешће могу пронаћи у литератури. Према SRPS EN 1015-19 [133] рачуна се паропропустљивост (water vapour permeability), која се означава се w_{pv} изражава у $\frac{kg}{m \cdot s \cdot Pa}$ према изразу 2.7:

$$w_{pv} = \Lambda \cdot t, \quad (2.7)$$

где је:

t - дебљина узорка у m,

Λ - пролаз водене паре у $\frac{kg}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$.

Израз за прорачун пролаза водене паре 2.8 гласи :

$$\Lambda = \frac{1}{A \cdot \Delta_p / (\Delta G / \Delta t) - R_A} \quad (2.8)$$

где је:

A - површина узорка која је изложена пролазу водене паре у m^2 ,

Δ_p - разлика између парцијалних притисака водене паре са две стране узрока у Pa, која се рачуна на основу познате температуре и релативне влажности ваздуха са две стране узорка,

$\Delta G / \Delta t$ - флуks водене паре у kg/s, који се одређује на основу промена у мереној маси испитиваног система током времена,

R_A - отпор пролазу водене паре слоја ваздуха који се налази између засићеног раствора и доње површине узорка, који износи $0,048 \cdot 10^9 Pa \cdot m^2 \cdot s / kg$.

Други параметар који се такође налази у литератури, коефицијент паропропустљивости изражава се у m^2/s дефинише се као 2.9 (преузето из [32])

$$D = \frac{\Delta m \cdot d \cdot R \cdot T}{S \cdot \tau \cdot M \cdot \Delta p_p}, \quad (2.9)$$

где је:

- $\Delta m / \tau$ - флуks водене паре у kg/s,
- d - дебљина узорка у m,
- R - универзална гасна константа (8,314),
- T - апсолутна температура у K,
- S - површина узорка која је изложена пролазу водене паре у m^2 ,
- M - моларна маса воде - 18,015 g/mol,

- Δp_p - разлика између парцијалних притисака водене паре са две стране узрока у Pa .

Паропропустљивост се према стандарду NORMAL 21/85, може дефинисати као 2.10 [12]:

$$K_v = \frac{\Delta M}{S} \cdot 0.7378 \cdot L, \quad (2.10)$$

где је:

- $\frac{\Delta M}{S}$ - варијација укупне масе пермеаметра, узорка и воде по испитиваној површини која је изложена проласку водене паре и износи $0,000707 m^2$,
- t - трајање теста
- $0,7378$ - корекциони фактор који је одређен према притиску водене паре на $20^\circ C$,
- L - дебљина узорка.

Уколико се врши прорачун пролаза водене паре кроз ваздух, примењује се Фиков закон дифузије који се за практичну примену може описати релацијом 2.11:

$$g_v = -\delta \nabla p \quad (2.11)$$

где је:

- $g_v [kg/m^2 s]$ густина дифузије флукса водене паре,
- $\delta [kg/ms Pa]$ коефицијент дифузије водене паре у ваздуху, који се може одредити као функција апсолутне температуре T и притиска ваздуха P_L : $\delta = 2,0 \cdot 10^{-7} T^{0,81} / P_L$,
- $p [Pa]$ парцијални притисак водене паре.

Када се посматра пролаз водене паре кроз порозне материјале, за потребе прорачуна грађевинске физике са довољном тачношћу се може усвојити да важи Фиков закон дифузије, уз увођење фактора отпорности материјала на дифузију водене паре - μ (видети израз 2.12). Овај фактор представља карактеристику материјала и одређује се као однос између коефицијената дифузије водене паре у ваздуху и посматраном материјалу.

$$g_v = -\frac{\delta}{\mu} \nabla p \quad (2.12)$$

2.13.4 Термотехничка својства

Коефицијент топлотне проводљивости λ представља једну од најважнијих термичких карактеристика материјала и у општем случају је функција физичких карактеристика материјала и температуре. Представља способност материјала да проводи топлоту [168]. Стандардне методе одређивања ове величине које се примењују за термоизолационе материјале (метод грејне плоче), нису погодне за кречне малтере за малтерисање због потешкоћа у припреми

узорака већих димензија (плоче површине $750 \text{ mm} \times 750 \text{ mm}$). Из тог разлога, за испитивање коефицијента топлотне проводљивости малтера чешће се примењују посредне методе мерења уз помоћ различитих сензора (сонди).

Један од примера су ТСи уређаји (Thermal Conductivity analyzers) који функционише на принципу посредног мерења топлотне проводљивости преко мерења промене напона (δV) за познату јачину струје (δI) и отпорност сензора (R). Топлоту приликом испитивања генерише спирални грејач са заштитним прстеном који се налази у оквиру сензора на који се поставља узорак [66]. Уколико се претпостави да је веза између температуре и отпорности сензора линеарна, може се представити изразом 2.13:

$$R(T) = R_0 + B \cdot T \quad (2.13)$$

где су:

- $R(T)$ - отпорност сензора на датој температури,
- R_0 - отпорност сензора на 0°C ,
- T - температура и
- B - нагиб, $B = R_0 \cdot TCR$,
- TCR - температурни коефицијент отпорности који се сматра константним током мерења.

Према овом принципу, директно из мерења се добијају подаци о ефузивности и топлотној проводљивости материјала, а индиректно се могу одредити дифузност, топлотни капацитет и дубина пенетрације. Веза између топлотне ефузивности и проводљивости је приказана у изразу 2.14:

$$e = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c_p} \quad (2.14)$$

где је:

- $e [W\sqrt{s}/(m^2K)]$ - топлотна ефузивност,
- $\lambda [W/(mK)]$ - топлотна проводивост,
- $\rho [kg/m^3]$ - густина,
- $c_p [J/(kgK)]$ - специфични топлотни капацитет материјала.

2.14 Механичка својства

Основна механичка својства која се испитују код малтера за малтерисање су чврстоће при савијању и при притиску, чврстоћа при затезању као и чврстоћа приањања. За функцију

ових материјала у зиданим објектима, вредности чврстоћа при савијању и при притиску нису од великог значаја, али ове величине представљају добар показатељ општег понашања материјала, па се због тога и због своје једноставности увек испитују на узорцима справљеним од нових малтера. Када се узимају узорци малтера са постојећих објеката, због величине узорка, могуће је испитати једино чврстоћу при притиску, а на лицу места чврстоћу приањања.

Чврстоће при савијању и при притиску се најчешће одређују на узорцима облика призме димензија $4 \times 4 \times 16$ cm, тако што се прво деловањем једне силе у средини распона испита чврстоћа при савијању, а затим се на два половинама призме испита и чврстоћа при притиску. Ово испитивање дефинисано је стандардом SRPS EN 1015-11 [130]. Поред поменутих узорака, за испитивање чврстоће при притиску користе се и узорци других облика и димензија, најчешће цилиндри или коцке пречника (ивице) 5 cm. Испитивање чврстоће при притиску узорака узетих са постојећих објеката подразумева да се прво изврши њихова обрада (тачније да се брушењем сведу на облик квадрата или коцке). Димензије узорака ће утицати на измерене вредности, као што је то описано у раду [43]. Као што је примећено и код других композита типа малтера и бетона, вредности чврстоћа при притиску расту са смањењем односа димензија висине (h) и странице основе узорка (a). Ипак, разлике између вредности чврстоћа су веће у случају хидрауличних везива, него у случају чисто кречних малтера. Веза између промена величине узорака и измерених чврстоћа при притиску није линеарна и има облик

$$f_p = f_p / (h/a)^b \quad (2.15)$$

где коефицијент b има вредност -2,2076 за кречне малтере, -1,6341 за креч-метакаолин малтере и -1,065 за кречно-метакаолинске-цементне малтере [43].

Испитивање чврстоће приањања врши се најчешће применом *pull-off* методе. На слој малтера који је нанесен на подлогу лепи се челични печат пречника најчешће 5 cm. Уз помоћ *pull-off* апарата врши се чупање печата док не дође до лома. Сила при лому се бележи као резултат испитивања на основу кога се, након дељења са површином преко које је дошло до лома, рачуна чврстоћа приањања. Такође, обавезно се бележи и начин лома (кохезиван или адхезиван). У случају малтера који се користе за санацију или као замена старих малтера пожељан исход је да до лома долази кроз слој новог малтера, а никако кроз слој основног или постојећег материјала. Испитивање се врши према стандарду SRPS EN 1015-12 [131].

Ова метода предложена је и као мера отпорности малтера за спољашње малтерисање на дејство мрза, воде и растворљивих соли, које су детаљније описане у поглављу 2.16.

2.15 Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа

Модул еластичности малтера значајно је својство за њихову примену и трајност, посебно у вези са модулом еластичности осталих материјала употребљених у посматраном објекту. Ипак, вредности статичког модула еластичности код кречних малтера није једноставно одредити. Још увек не постоји конзензус по питању најбољег метода за одређивање статичког модула еластичности код малтера [60]. Из тог разлога чешће се примењује неструктивна метода одређивања динамичког модула еластичности (E_D), коришћењем методе резонантне фреквенције. Осциловање узорака индукује се ултразвучним таласима који се простиру дуж подужне осе узорка призматичног облика. Узорак је укљештен на средини. Фреквенције осциловања на уређају се постепено повећавају док се не постигне резонанција, тј. док се

Фреквенција на уређају не поклопи са сопственом фреквенцијом узорка. Динамички модул еластичности се затим рачуна из израза 2.16:

$$E_D = 4 \times f^2 \times l^2 \times \gamma (Pa) \quad (2.16)$$

где је:

- f - измерена резонантна фреквенција изражена у Hz,
- l - дужина узорка изражена у m,
- γ - запреминска маса узорка изражена у kg/m^3 .

Овакав принцип испитивања примењује се на већи број камених и композитних материјала. Испитивање кречних малтера најчешће се изводи према стандарду који се односи на природни камен SRPS EN 14146 [142].

Брзина проласка ултразвучних таласа је још једна недеструктивна метода која се примењује приликом испитивања природних и вештачких камених материјала, па тако и кречних малтера. Може се примењивати на конструкцији, (*in situ*), или на узорцима направљеним у лабораторији. Испитивање се спроводи уз помоћ ултразвучне апаратуре која се састоји од пријемника и предајника који су повезани са управљачком јединицом. Мери се најкраће време које је потребно ултразвучном таласу да прође кроз узорак од предајника до пријемника. Брзина ултразвучних таласа се затим рачуна као количник пређеног пута и измереног времена. Добијени резултати зависе од компактности материјала, међусобне повезаности пора, постојања прелина или пукотина унутар узорака и сл. Због велике порозности кречних малтера није увек могуће добити једнозначне резултате испитивања.

2.16 Методе испитивања трајности кречних малтера за спољашње малтерисање

Малтери за спољашње малтерисање, због своје функције, изложени су утицајима спољашње средине. Основни фактори који утичу на оштећења малтера су:

- влага која може бити различитог порекла (киша, подземне или површинске воде, топљење снега, поплаве итд.),
- растворљиве соли различитог порекла (из земљишта, из подземних или површинских вода, специјалне намене зграде, из ваздуха, поплава и сл.),
- варијације температуре и екстремне температуре,
- изложеност пожару,
- динамичка оптерећења и
- слегање земљишта.

Оштећење се може дефинисати као "форма деградације грађевинског материјала, која постаје очигледна у одређеном тренутку"[28]. Оштећење може бити естетске или функционалне природе и најчешће се огледа кроз губитак кохезије, љуспање, деламинацију и дезинтеграцију материјала. Процеси пропадања нису по дефиницији исто што и узрок оштећења. Процеси пропадања који су последица утицаја средине могу се поделити на следеће:

- циклично смрзавање и одмрзавање,
- циклична кристализација соли,
- стварање компоненти експанзивне природе као последица хемијских реакција,
- растварање и испирање везива (*leaching*),
- ветар и ерозија изазвана ветром,
- хигроскопно упијање влаге услед присуства соли,
- процеси биолошког пропадања,
- бубрење и скупљање услед промена температуре или влажности,
- померања или пропагација прелина [158].

Да би се проценила отпорност малтера на развитак процеса пропадања, поред свих претходно наведених физичко-механичких својстава, важно је извршити и испитивања трајности малтера. Трајност се може дефинисати као способност материјала или конструкције да остане употребљива без потребе за превеликим или изненадним одржавањем [28].

Као најзначајнија испитивања трајности малтера за спољашње малтерисање на бази креча издвојила су се:

- испитивање отпорности на наизменично квашење и сушење,
- испитивање отпорности на дејство мраза,
- испитивање отпорности на дејство растворљивих соли,
- испитивање отпорности материјала при условима убрзаног старења.

У склопу овог поглавља биће детаљније изложене методе које се примењују за појединачна наведена испитивања са дискусијом везаном за предности и мане њихове примене. Заједнички проблеми који се односе на испитивање трајности кречних малтера су мањак метода развијених специјално за овај тип материјала, као и недовољна повезаност између резултата добијених на класичним призматичним или цилиндричним малтерским узорцима и понашања вишеслојних фасадних система у реалним условима. Први проблем се у највећем броју случајева компензује применом метода развијених за испитивање цементних композита или природног камена, уз одређена неопходна одступања. Други проблем биће предмет експерименталног дела испитивања приказаног у поглављу 6.

2.16.1 Испитивање отпорности на наизменично квашење и сушење

Већина наведених процеса који узрокују пропадање и оштећење материјала коришћених за зидање и малтерисање условљена је присуством влаге. Утицај присуства влаге и наизменичног повећања и смањења количине воде присутне у материјалу испитује се из два разлога. Први је провера отпорности материјала на наизменичне промене влажности, а други је разликовање оштећења до којих долази само услед цикличних промена влажности узорка од оштећења која настају у другим испитивањима трајности у којима је влага такође присутна. У зависности од типа везива, наизменичне промене влажности могу имати повољно дејство на механичка својства малтера (уколико се ради о везивима са хидрауличним својствима), али са друге стране могу утицати на испирање дела везива и слабљење адхезије између везивног камена и зрна агрегата. Ипак, у највећем броју спроведених испитивања на малтерима на бази креча, нису примећена видљива оштећења или промене на узорцима само услед испитивања отпорности на циклично квашење и сушење. У табели А.1 приказано је неколико до сада коришћених начина за спровођење ових испитивања.

Увођење воде у материјал обично се изводи делимичним или потпуним потапањем узорака у воду или прскањем површине узорака. Оба начина одговарају реалним условима, у којима испитивани материјали могу да се нађу. Други део циклуса чини сушење узорака, при чему се коришћене температуре сушења разликују и крећу између 40°C и 105°C. Трајање првог и другог дела циклуса такође се разликују у приказаним радовима. Најчешће трајање контакта узорака са водом изабрано је тако да доведе до засићења узорака, а трајање сушења да доведе до потпуног сушења узорака.

2.16.2 Испитивање отпорности на дејство мраза

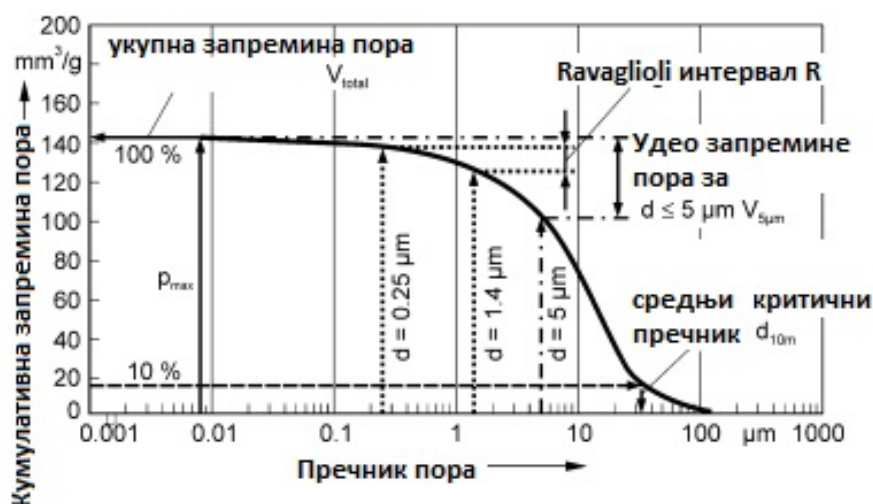
Дејство екстремно ниских температура у зимском периоду може негативно утицати на својства малтера за спољашње малтерисање у присуству влаге. До оштећења долази услед повећања запремине приликом преласка воде из течног у чврсто агрегатно стање (лед). Уколико унутар порног система малтера нема довољно простора за ширење леда, долази до повећања унутрашњих напона затезања, што може довести до отпадања дела материјала и његове коначне дезинтеграције. Уобичајени начин испитивања отпорности на дејство мраза порозних материјала је њихово наизменично влажење на собној температури и хлађење до температура на којима долази до појаве леда (најчешће -15°C или -20°C).

Као мера отпорности малтера на дејство мраза најчешће се узима однос чврстоће при савијању или чврстоће при притиску узорака који су излагани цикличним смрзавањима и одмрзавањима и референтних узорака који су чувани у лабораторијским условима. Испитивање на дејство мраза малтера, у Србији, вршено је дуги низ година према сада повученом стандарду SRPS U.M8.002:1997 тачка 14. С обзиром на то да за овај стандард није усвојена одговарајућа замена, он се и даље примењује у одређеном броју случајева. Ипак, овакав начин испитивања прилагођен је у највећем броју случајева цементним или продужним малтерима и показао се као превише инвазиван за испитивање кречних малтера. У серији стандарда SRPS EN 1015 који описују методе испитивања малтера за зидање не постоји стандард за испитивање отпорности на дејство мраза малтера. Најприближније овом испитивању приказано је у делу 21 ове серије под називом: Одређивање компатибилности једнослојних малтера за унутрашња облагања са подлогама [134]. Према овом стандарду малтери се наносе на одговарајућу подлогу од нормалног или лаког бетона (керамике) и негују најмање у трајању од 28 дана у лабораторијским условима. Узорци се излажу променама температуре на два различита

начина, како је то приказано у оквиру табеле А.2. У поменутој табели наведене су и друге стандардизоване и нестандардизоване методе испитивања отпорности порозних материјала на дејство мрза.

Температуре смрзавања у примењеним методама испитивања крећу се најчешће између -15°C и -10°C . Број циклуса, као и трајање циклуса се разликује од испитивања до испитивања, али укупно трајање теста је обично од 4 до 10 дана. Као мера отпорности малтера на дејство мрза најчешће се примењује промена у механичким својствима (чврстоћи при савијању, чврстоћи при притиску или чврстоћи приањања - видети поглавље 2.14), у односу на узорке који нису излагани цикличном смрзавању и одмрзавању. Такође, аутори користе још и промене масе током циклуса, визуелни преглед узорака и бележење појаве прелина и пукотина, као и микроструктурне и друге методе као што су TG/DTA, FTIR и MIP.

Поред описаних деструктивних метода за испитивање отпорности на дејство мрза, постоје и други начини који се заснивају на праћењима параметара порозности материјала и на посредан начин дефинишу отпорност материјала. На слици 2.5 приказани су специфични параметри који се могу израчунати из података добијених мерењем живином порозиметријом, а који карактеришу отпорност материјала на дејство мрза. Истраживачи се генерално слажу да су материјали са већим процентом мањих пора мање отпорни на дејство мрза у односу на материјале са већим пречником пора. Ипак, још увек није постигнут консензус око критичних пречника пора, као и њихових критичних процената [28].



Слика 2.5: Специфични параметри који се могу користити у карактеризацији отпорности материјала на дејство мрза

2.16.3 Испитивање отпорности на дејство растворљивих соли

Кристализација соли је један од најчешћих механизма оштећења порозних материјала [34, 40]. Соли обично доспевају у материјал на два начина: из земљишта (капиларним пењањем), и из ваздуха (изражено у приморским крајевима). Основни фактори који утичу на развој ових оштећења су присуство соли и влаге унутар материјала, затим физичке карактеристике и структура самог материјала, али и услови околине, као што су температура и релативна влажност. Као последица наведених фактора долази до појаве кристала соли на површини материјала, појава коју називамо ефлоресценција или, унутар материјала, појава

коју називамо субфлуоресценција. Да ли ће доћи до развоја једне или друге појаве зависи од положаја фронта сушења који се позиционира на месту једнакости флукса течности и гаса. Уколико је флукс течности довољно висок, тако да течност може доспети до спољашње површине узорка и одатле испаравати, долази до појаве ефлуоресценције. У супротном фронт сушења ће се налазити унутар материјала, па ће доћи до развоја субфлуоресценције.

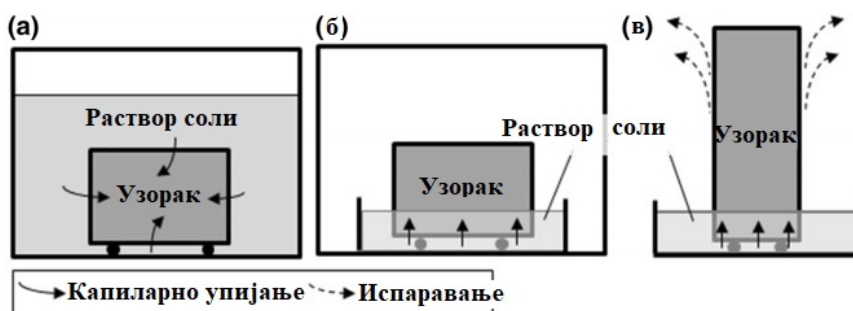
Растворљиве соли могу изазвати три типа оштећења у порозним грађевинским материјалима: естетска, оштећења повезана са присуством влаге и оштећења материјала. Естетска оштећења су најчешће у вези са појавом ефлуоресценције, али могу бити последица и друга два типа оштећења. Оштећења повезана са влагом су најчешће у вези са хигроскопношћу различитих соли, што доводи до везивања влаге из ваздуха унутар порозног материјала. До оштећења материјала долази услед појаве повећаних унутрашњих напона изазваних кристализацијом соли унутар порног система посматраног материјала. Ипак уколико су напони услед кристализације нижи од чврстоће материјала, присуство соли има очвршћавајући ефекат на дати материјал [38].

Ефективан тест за испитивање трајности материјала услед дејства растворљивих соли требало би да процени трајност материјала, а у случају конзерваторских радова на историјским зградама и компатибилност између репаратурних и постојећих материјала. Поред тога, потребно је да се помоћу теста прикупе поуздани резултати у једном разумном временском периоду, убрзавањем процеса деградације, али без утицаја на сам механизам оштећења материјала [73]. Приликом одабира теста мора се водити рачуна о већем броју параметара: величини, типу и броју узорака, типу соли и концентрацији коришћеног раствора, начинима акумулације соли у узорку и условима средине приликом влажења и сушења узорака, као и начинима праћења и оцењивања оштећења на узорцима. У опсежном прегледу до сада спроведених истраживања из области испитивања отпорности порозних материјала на дејство растворљивих соли, датом као резултат рада техничког комитета RILEM TC 271-ASC [73] извучени су следећи закључци:

1. Величина узорка треба да буде довољно мала да омогући засићење и сушење узорака у релативно кратком временском периоду и довољно велика да на одговарајући начин репрезентује понашање испитиваног материјала. У највећем броју спроведених испитивања величина узорка је била мања од 1 dm^3 .
2. Уколико се врши испитивање малтера за зидање или малтерисање, закључено је да би испитивање требало вршити на вишеслојним узорцима код којих ће слој малтера бити нанесен преко подлоге, као што би то био случај у реалним условима. Ова препорука је важна из више разлога, први је што приликом наношења свежег малтера на порозну подлогу долази до делимичног губитка воде из малтера, што утиче на развој порозности очврслог малтера, а самим тим и транспорт раствора соли кроз очврсли малтер. Други разлог јесте другачији транспорт воде и раствора кроз систем који се састоји од два или више материјала различитих порних система.
3. Број узорака који се користе приликом испитивања мора бити довољно велики да се могу остварити поуздани резултати. Ипак, у пракси није увек лако обезбедити велики број узорака, као ни услове за њихово истовремено испитивања. У препорукама за испитивање обично фигурише већи број узорака (између 6 и 10), док се у резултатима испитивања различитих аутора сусрећемо са најчешће 3 узорка.
4. Два типа соли која се најчешће користе приликом овог испитивања су натријум-сулфат и натријум-хлорид. Због различитих кристализационих фаза које настају при различитим

температурама сушења, често се сматра да натријум-сулфат изазива већа оштећења, и такви резултати су најчешће остварени у лабораторијским испитивањима. Међутим, различита оштећења на реалним конструкцијама која настају услед дејства натријум-хлорида, говоре да и ова со може имати разарајуће ефекте, уколико се лабораторијски услови прилагоде на одговарајући начин. Иако су у реалним условима у порозним материјалима присутне више од једне врсте соли, у највећем броју до сада приказаних испитивања комбиновано дејство соли није узимано у обзир.

5. Концентрација коришћеног раствора соли треба да буде таква да омогући акумулацију довољне количине соли унутар материјала, при чему не би требало да дође до потпуног испуњења пора, чиме се блокира сушење материјала. Концентрација раствора зависиће и од типа соли, а такође је прилагођена и начину увођења соли у узорак, као и формулацијом циклуса, о чему ће бити више речи у наставку.
6. Три најчешће коришћена начина увођења соли у узорак су приказана на слици 2.6. Дужина трајања потапања узорка може бити тачно одређена и дефинисана, може бити једнака времену потребном за потпуно засићење узорка (које ће варирати у зависности од типа и величине узорка), или се може усвојити као интервал потребан да се у узорак уведе фиксна (тачно одређена) количина соли. Сматра се да од ова три начина први најбоље описује понашање материјала у пракси, с обзиром на то да ће узроци различите порозности примити различите количине соли у себе [38]. Приликом коришћења делимичног потапања као начина увођења соли у узорак, до акумулације соли долази на страни супротној од оне преко које се врши увођење соли.



Слика 2.6: Преглед најчешћих процедура увођења соли у узорак: а) вишекратно потпуно потапање, б) вишекратно делимично потапање, в) континуално делимично потапање [73]

7. У највећем броју случајева, да би дошло до појаве оштећења услед кристализације соли, неопходно је обезбедити циклусе растварања соли и њихове поновне кристализације. Неки резултати показују да чак циклично квашење и сушење узорка има већи утицај на стварање оштећења од укупне количине соли која је унета у узорак [74]. У вишекратним циклусима квашења и сушења со се може уводити у узорке или само при првом циклусу или приликом сваког поновног квашења. Поновно увођење соли са сваким циклусом се обично предлаже да би се процес развоја оштећења убрзао [38], под условом да концентрација соли није превелика. Такође, поновно квашење узорка само са водом (било у форми течности или паре) може бити врло ефикасно, при чему се количина соли у узорцима одржава у реалистичним границама [9, 72, 74]
8. Услови под којима се одвија сушење у узорцима имају великог утицаја на развој оштећења приликом тестирања отпорности на дејство растворљивих соли. Прва фаза сушења одвија се при високим садржајима влаге и док се фронт сушења налази на површини узорка (што узрокује константну брзину сушења и појаву ефлоресценције). Друга фаза

се одвија при нижим садржајима влаге, када се фронт сушења помера у унутрашњост материјала (што узрокује смањење брзине сушења, као и појаву субфлуоресценције) [39]. У пракси је такође приметна и прелазна фаза између две описане фазе сушења. Фактори који утичу на брзину сушења су температура, проток ваздуха и релативна влажност у околини узорака. Примећено је да сушење у сушници доводи до великог расипања резултата између различитих лабораторија, јер је у њима најчешће врло тешко контролисати проток ваздуха и релативну влажност. Да би се ова фаза теста убрзала, најчешће се примењују високе температуре сушења са ниским вредностима релативне влажности. Ипак, Lubelli [72] препоручује да се користе циклуси од $60^{\circ}\text{C}/0\%RH$ и $20^{\circ}\text{C}/95\%RH$, да би се убрзало сушење, а истовремено и увећао број циклуса растварања и поновне кристализације соли. На овај начин се значајно убрзавају оштећења у узорцима у којима је као со коришћен натријум-хлорид. Услови у којима се обавља сушење некада се моделују тако да имитирају реалне услове на терену, а некада да би изазвали циљане механизме оштећења у току експеримента. До разлике у резултатима испитивања долази и услед начина припреме узорака, тј. у зависности од тога да ли су све стране узорка слободне или су све осим једне премазане неким непропустљивим материјалом.

9. Најчешћи видови оцене оштећења која настају током експеримента су визуелно, фотографско, праћење промена у узорцима након сваког од циклуса, и праћење промена масе узорака. Недостатак визуелне оцене узорака је субјективност посматрача, док је недостатак праћења промена масе то што оне обухватају повећање масе због акумулације соли у узорку и смањења масе услед разарања узорка. Прикази могућих типова оштећења насталих услед дејства растворљивих соли приказани су у оквиру атласа, као што су "Monument Diagnosis and Conservation System Damage Atlas" и ICOMOS-ISCIS Illustrated glossary on stone deterioration patterns".

У табели А.3 у прилогу А дат је преглед различитих метода испитивања отпорности на дејство растворљивих соли, које се могу пронаћи у литератури.

2.16.4 Испитивање отпорности малтера у условима убрзаног старења

Иако су дејство мрза и растворљивих соли најчешћи узрочници пропадања малтера за спољашње малтерисање, некад је потребно проверити и отпорност материјала на узајамно дејство наведених фактора средине. Методе које се примењују у овом случају могу се поделити на методе засноване на излагању узорака природним условима или вештачки симулираним условима. Уобичајено је да методе које се заснивају на вештачки симулираним условима представљају убрзане методе, у којима се у специјалним клима коморама циклично врше промене влажности, температуре и сунчевог зрачења. Многи истраживачки центри су развили своје процедуре тестирања материјала методама убрзаног старења, али се све оне заснивају на сличним принципима [23]. Циклуси у току испитивања се најчешће формирају тако да имитирају услове у току једне календарске године. Ово се постиже тако што се поред варијација релативне влажности и температуре у коморама у одређеним деловима циклуса пуштају водене прскалице које симулирају кишу, затим UV лампе које имитирају сунчево зрачење и сл. Распони температура и влажности, као и дужине одређених делова циклуса су најчешће прилагођени временским условима карактеристичним за одређено поднебље. Као мере пропадања материјала прате се промене у боји, губитак масе, површинска оштећења, адхезија, повећање порозности, корозија, губитак еластичних особина услед UV зрачења и сл.

У случају малтера за спољашње малтерисање, како су они увек део система зида, оваква испитивања се ређе спроводе на појединачним материјалима, већ обично на композитним узорцима. Међутим, овакав начин испитивања, због хетерогености узорака, као и утицаја који се смењују током једног циклуса испитивања, може довести до компликација у тумачењу резултата, а тиме и до немогућности да се предвиди животни век испитиваног система. Више метода и водича за избор одговарајућих алата за предвиђање животног века, процене дуготрајних утицаја средине на инфраструктурне и фасадне системе може се наћи у документима издатим од стране CIB W80/RILEM техничког комитета [53]. Преглед неколико различитих метода испитивања убрзаног старења приказан је у табели А.4.

Аутори су се најчешће одлучивали да периодично визуелно прате промене на узорцима, као и промене масе узорака. На крају испитивања обично су вршена поређења вредности механичких својстава (чврстоће при савијању, чврстоће при притиску и чврстоће приањања), хидрофизичка својства (капиларно упијање воде и упијање воде, паропропустљивост), као и промене у микроструктури и хемијском саставу (MIP, XRD, TG/DTA и сл.). Као најбоље особине за праћење према [23] издвајају се запреминска маса, адхезија и порозност. Према [10] кречни малтери су отпорнији на нагомилавање соли, него на њихово капиларно пењање. Примећено је да велика количина везива, као и велика количина агрегата могу довести до смањења трајности малтера.

Испитивање отпорности малтера на убрзано старење још увек није довољно повезано са одређивањем трајности ових материјала у реалним условима. Неки аутори предлажу да се паралела са реалним условима повлачи поређењем броја пролазака циклуса кроз нула степени и просечног броја дана у години у којима се бележе промене температура из минуса у плус [23]. С обзиром на то да до највећих оштећења долази услед дејства мраза и дејства растворљивих соли, требало би активно радити на развоју ових метода испитивања за малтере на бази креча. За испитивање отпорности на убрзано старење, потребно је поседовати одговарајућу опрему, која није на располагању великом броју лабораторија, а резултати испитивања не дају довољно информација о квалитету материјала.

2.17 Закључци у вези са методама испитивања кречних малтера

У највећем броју случајева постојеће стандардизоване методе испитивања физичко-механичких својстава малтера, могу се применити и на испитивање кречних малтера, уз одређене ограде и корекције. То се пре свега односи на начин неге, који се мора прилагодити типу малтера, тј. коришћеног везива, али и на старост при којој се врши испитивање.

Испитивања у свежем стању показују да би било потребно увести још неке параметре за описивање обрадљивости и уградљивости кречних малтера, поред вредности распростирања. Разлог за то је што добијени резултати често потцењују уградљивост овог типа малтера.

Да би се омогућило поређење својстава и састава новосправљеног малтера са постојећим материјалима на неком историјском објекту, потребно је извршити и одређене микроструктурне, минералоске и хемијске анализе. Уколико се ради о квалитативним анализама, примењују се најчешће XRD и FTIR анализе, док се као квантитативне методе испитивања користе TG/DTA и XRF, при чему се друга наведена метода примењује при одређивању елементарног

састава узорка. На сличан начин користи се и метода живине порозиметрије, али за анализу система пора малтера.

Све наведене методе користе се и за оцену отпорности малтера приликом испитивања трајности. Методе испитивања отпорности на квашење и сушење, отпорности на дејство мраза, отпорности на дејство растворљивих соли и отпорности на убрзано старење, захтевају додатна истраживања и развој.

Националне методе испитивања отпорности малтера на дејство мраза су у великом броју држава повучене, а да при томе није развијен одговарајући европски стандард који би их замењивао. Такође, постојеће методе су у великој мери развијене за малтере на бази цемента, па су и температурни услови и број прописаних циклуса смрзавања и одмрзавања преоштри за испитивање кречних малтера. Из тог разлога у већини испитивања приказаних у одељку 6.3 дефинише се -15°C као доња гранична температура у циклусу смрзавања, уместо уобичајених -20°C . Такође, приликом испитивања су и даље најчешће справљани призматични или цилиндрични узорци, направљени од једног типа малтера, иако се ови материјали врло ретко користе самостално (ван система или нанесени у једном слоју). Имајући све наведено у виду, метода SRPS EN 1015-21 изабрана је уз одређене корекције као репрезентативна метода коришћена за ово испитивање у оквиру дисертације.

Методе испитивања отпорности на дејство растворљивих соли представљају најразноликију област испитивања кречних малтера. Из тог разлога 2016. године започео је са радом RILEM-ов комитет под називом TC 271-ASC чији је основни циљ дефинисање методе која ће се користити за ово испитивање код порозних материјала, камена и малтера пре свих. Завршетак рада комитета и објављивање методе планирано је за септембар 2021. године. Ипак, овом методом ће за почетак бити обухваћени униформни узорци, а испитивање композитних узорака биће накнадно проучавано. Чланови комитета су сагласни, на основу искустава, да би испитивање малтера свакако требало спровести на вишеслојним узорцима који се састоје од подлоге и једног или више слојева малтера.

Методе испитивања отпорности малтера на убрзано старење као најкомплексније методе захтевају додатно развијање у будућности. Ипак, да би то било могуће, потребно је прво дефинисати одговарајуће методе за испитивање отпорности малтера на дејство мраза и отпорности малтера на дејство растворљивих соли. Старење под утицајем UV светлости врло мало утиче на квалитет кречних малтера, па би се можда могло и занемарити приликом дефинисања оваквих испитивања. Потребно је боље осмислити и везу између убрзаног и нормалног старења што се може постићи једино праћењем дуготрајних процеса на реалним објектима.

3 Преглед резултата истраживања кречних малтера

На почетку овог поглавља су приказане изабране систематизације резултата истраживања спроведених на узорцима историјских кречних малтера. Посебна пажња посвећена је малтерима за спољашње малтерисање. Иако се сваком објекту мора приступити на посебан и јединствен начин, ипак је на основу ових резултата могуће формирати основне препоруке за својства малтера који ће бити коришћени приликом рестаурације историјских објеката.

У наставку су приказани резултати до сада спроведених испитивања на новосправљеним кречним малтерима са додатком природних пуцолана, са посебним освртом на зеолит, и малтера са додатком дробљене опеке у својству агрегата. На крају су дати закључци у вези са могућностима примене наведених материјала као делимичне замене креча или агрегата у кречним малтерима. На крају су, на основу прегледа резултата, изведени закључци о досадашњим сазнањима о могућностима примене додатака као што су природни зеолит и дробљена опека у кречним малтерима.

3.1 Преглед резултата истраживања историјских кречних малтера

Разноликост и разнородност коришћених компонентних материјала и остварених својстава малтера, као и различити услови средине и начини одржавања историјских објеката, воде ка закључку да се сваки објекат мора посматрати одвојено и да се коначна одлука о избору малтера који ће се користити током санације/рестаурације доноси тек након спровођења детаљних испитивања оригиналних материјала.

Малтери на бази креча који су коришћени у ранијим периодима могу се поделити на: чисто кречне малтере, кречне малтере са додатком природних или вештачких пуцолана, кречне малтере са додатком дробљене керамике и малтере на бази природног хидрауличног креча. Ови малтери справљани су са инертним агрегатима (најчешће речног или кречњачког порекла) или агрегатима са пуцоланским својствима (дробљена керамика), различитих гранулометријских састава. Састав и својства историјских малтера зависили су од више фактора: квалитета основног материјала коришћеног за зидање (камен, опека итд.), који је често био условљен локалном доступношћу материјала, намене малтера (за зидање, унутрашње или спољашње малтерисање), као и услова средине (влажна или сува).

3. Преглед резултата истраживања кречних малтера

Сумирани резултати испитивања 400 узорака из античког грчког, хеленистичког, римског, византијског, пост-византијског и каснијих периода узетих из манастира, цркава, историјских зграда и зиданих конструкција Медитерана приказани су у табели 3.1 [88].

Табела 3.1: Резултати физичко-механичких испитивања историјских малтера [88]

Везиво	γ_d (g/cm^3)	p (%)	f_z (MPa)	Структурно везана вода (%)	d_{sr} (μm)	Однос везиво/агрегат (масени)
L	1,5-1,8	30-45	<0,35	<3	0,8-3,3	1:4-1:1
L+PT	1,8-1,9	20-43	0,06-0,7	4-12	0,03-6,5	1:1-1:2
NHL	1,7-2,1	18-40	0,35-0,55	3,5-6,5	0,1-3,5	1:4-1:1
L+NP	1,6-1,9	30-42	>0,60	5-14	0,1-1,5	1:4-1:5
L+AP	1,5-1,9	30-40	>0,55	3,5-8,5	0,1-0,8	1:3

Легенда: L - креч, PT - неизреаговани портландит, NHL - природни хидраулични креч, NP - природни пуцолан, AP - вештачки пуцолан, γ_d - запреминска маса, p - укупна порозност, f_z - чврстоћа при затезању, d_{sr} - просечан радијус пора.

Неколико карактеристичних примера историјских малтера и њихових основних својстава који се могу користити као препорука приликом справљања репаратурних малтера, приказани су у табели 3.2 [151].

Табела 3.2: Резултати физичко-механичких испитивања историјских малтера из различитих периода [151]

Везиво	Период	Објекат	f_p (MPa)	p (%)	γ_s (-)
L+P	римски, IV в. пре н. е.	Галеријусова палата	3,0-4,5	19-25	1,60-1,73
L=P+V	рани визант., VI в. н. е.	Света Софија	2,0-6,0	20-25	1,55-1,75
L+C	касни визант. XIV в. н. е.	Свети Пантелејмон	1,0-1,5	16,5-22,0	1,61-1,71
L	отомански XVI в. н. е.	Алказар	1,0-1,5	20-25	1,54-1,56

Легенда: L - креч, P - пуцолан, V - млевена опека, C - глина. f_p - чврстоћа при притиску, p - порозност, γ_s - специфична тежина (у односу на специфичну масу воде).

Традиционално, пре индустријске револуције, за унутрашње и спољашње малтерисање кречним малтерима као везиво је коришћено кречно тесто [101]. Умеће производње овог везивног материјала преносило се генерацијама. Кречни малтери који су коришћени за малтерисање и зидање у срединама изложеним дејству влаге најчешће су справљани са додацима који су имали хидраулична и/или пуцоланска својства. Ту спадају вулкански туфови из околине Пуцуолија, са Санторинија, из Милоса и сл., као и дробљена керамика, који су у великој мери коришћени посебно у Римском царству и касније у Византији.

Први докази о коришћењу додатака на бази глине у кречним малтерима који датирају 3000 година пре н. е. пронађени су оквиру остатака вавилонских грађевина. Први писани трагови о примени дробљене керамике у малтерима су записи Катона и Витрувијуса из периода превласти Римског царства. У овом периоду забележен је и највећи развој малтера са дробљеном керамиком као агрегатом или делимичном заменом везива, али је пракса коришћења ових материјала настављена и за време Византијског и Отоманског царства. Један од радова који презентује историјски развој кречних малтера је опсежно физичко-хемијско истраживање малтера пронађених на Криту из различитих историјских периода [77]. Како се ради о подручју које је било изложено утицајима различитих култура, изражене су и

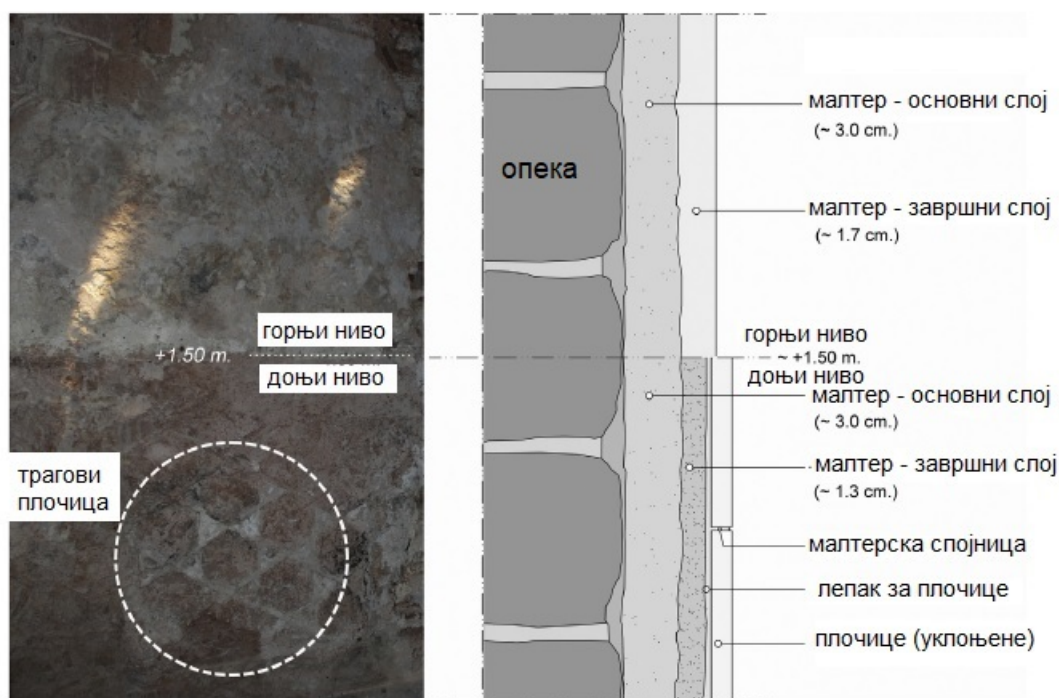
3. Преглед резултата истраживања кречних малтера

варијације у начинима справљања малтера и коришћеним компонентним материјалима. Прикупљено је укупно двадесет осам узорака из античких времена и периода венецијанске и отоманске управе на острву. Након испитивања, показано је да 7 узорака припада групи чисто кречних малтера, 8 узорака је справљено са природим хидрауличним кречом, 7 са дробљеном опеком као агрегатом и 6 узорака је дефинисано као пуцолански малтери. Подела је извршена према садржају (ослобађању) CO_2 и CaO . Преглед добијених резултата испитивања термогравиметријском анализом пронађених узорака, преузет из овог рада, приказан је у табели 3.3 (с.д. представља стандардну девијацију мерења).

Табела 3.3: Резултати термогравиметријске анализе пронађених узорака малтера на Криту из различитих историјских периода [77]

Тип узорка	Процентуални губитак масе по температурном опсегу (просек (с.д.))				
	<120°C	120-200°C	200-600°C	>600°C	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
Кречни малтер (n=7)	0,6 (0,18)	0,55 (0,10)	1,33 (0,26)	34,58 (3,86)	26,00 (2,98)
Хидраулични кречни малтер (n=8)	1,19 (0,27)	1,22 (0,69)	5,06 (0,99)	30,65 (3,31)	6,06 (1,81)
Кречни малтер са дробљеном опеком (n=7)	1,4 (0,34)	0,91 (0,25)	4,46 (0,38)	24,94 (1,39)	5,59 (0,26)
Пуцолански малтер (n=6)	2,91 (1,28)	1,50 (0,57)	9,74 (2,10)	18,78 (1,21)	1,93 (0,49)

Малтери са додатком спрашене или дробљене опеке често су коришћени приликом унутрашњих малтерисања купатила, на простору Отоманског царства. Једно од испитивања малтера коришћених у ову сврху извршено је у раду Ђрекси *et al.* [59]. Доњи део зидова у унутрашњости (до висине од 1,5 m) био је прекривен керамичким плочицама, док је горњи део зидова премалтерисан малтерима који су нанети у два слоја (слика 3.1).



Слика 3.1: Изглед и схематски приказ малтера за малтерисање коришћеног у унутрашњости купатила, преузето из рада [59]

Однос креча и агрегата у овим малтерима кретао се између 1:2 и 3:2 (масено). Запреминска маса ових малтера кретала се у границама од 1,1 до 1,6 g/cm^3 , а порозност између 29 и 56% по запремини. Најкрупније зрно агрегата од опеке износило је 0,5 mm. Иако је као везиво коришћен само креч, на основу термогравиметријске анализе и SEM-EDS микроскопије, доказано је присуство производа пуцоланске реакције на контактної зони између везивног камена и зрна керамичког агрегата. Такође је показано да је агрегат од дробљене опеке, поседовао израженију пуцоланску активност и већи садржај аморфних материја од опека које су коришћене за зидање. На делу зида где су биле присутне керамичке плочице коришћен је лепак на бази гипса, који је био заштићен од продора влаге плочицама и кречним малтером нанетим у фугама између плочица. Коришћени малтерски системи су се показали трајним у условима повећане влажности и температуре, карактеристичним за унутрашњости јавних купатила.

3.1.1 Преглед резултата испитивања историјских кречних малтера на територији Србије

На територији Србије још увек нису извршена опсежна истраживања из ове области. Детаљније испитивање елемената и малтера за зидање и малтерисање, затим подних малтера историјских објеката спроведено је у оквиру Археолошког парка Виминацијум [100], археолошког налазишта Медијана [155], као и приликом обнове Тврђаве у Бачу [167]. Сви испитивани малтери су справљени са кречним везивом и речним агрегатом, док је у малтерима из тврђаве у Бачу и са налазишта Медијана пронађена и дробљена опека.

Приликом испитивања кречних малтера са амфитеатра из археолошког парка Виминацијум, закључено је да је за њихово справљање коришћен речни песак и креч као везиво, али и да је у одређеним узорцима примећена повећана хидрауличност везива. Претпостављено је да је за справљање ових малтера коришћен зеолит са налазишта Сланци близу Београда. За справљање малтера за рестаурацију коришћен је речни песак "Моравац" (у гранулацијама 0-2 mm и 0-4 mm), ручно дробљен вулкански туф из Врања, машински дробљен зеолитизирани туф из Врања (у гранулацијама 0-1 mm и 0,3-1 mm) и зеолитинизирани туф из Бруса (микронизиран). Као везиво су употребљавани гашени креч у облику кречног теста настао од кречњака из каменолома у селу поред Крагујевца и фабрички гашен хидратисани креч у врећи. На основу визуелног прегледа и испитане вредности чврстоће при притиску, као додаток кречном малтеру изабран је зеолитизирани туф из Врања у гранулацији 0,3-1 mm. Услед престанка експлоатације туфа из овог налазишта током рестаураторских радова, као замена су коришћени зеолит из налазишта код Бруса, као и зеолити из налазишта у Румунији [100].

Бачка тврђава налази се у близини града Бача. Прва фаза градње обављена је око 1340. године, а затим је настављена током XV века. Тврђава је 1948. године стављена на листу заштићених споменика. Током рестаурације пода донжон куле, прво су извршена испитивања постојећих малтера, а затим су пројектоване нове малтерске мешавине по угледу на постојеће. Након детаљне анализе, закључено је да је однос креча и агрегата био 1:3, а да је као агрегат коришћен кварцни песак са додатком дробљене опеке величине до 1 mm. Малтери за рестаурацијске радове, формирану су такође коришћењем традиционално гашеног креча као везива, локално доступног агрегата и старе дробљене опеке и локалне печене глине. Након испитивања пуцоланске активности одабраних материјала, као и основних физичко-механичких својстава, проверена је компатибилност нових и постојећих малтера, праћењем развоја контактне зоне

између њих. Коначно усвојени малтер састојао се од кречног теста, песка, дробљене опеке, црвеног мермера и дробљеног црвеног мермера у односу 1:1:1:0,5:0,5.

Слично, подни малтери коришћени у налазишту Медијана, састојали су се од креча као везива и агрегата димензија до 2 mm. Такође, у малтерима су се могли наћи фрагменти дробљене опеке, кречњак, кварц, метаморфит и вулканит. Око зрна агрегата од дробљене опеке били су видни реакциони прстенови који потврђују пуцоланску активност овог агрегата [155].

У опсежном истраживању опека коришћених за зидање на просторима данашње Србије (Сирмијум, Виминацијум, Гамзиград, Наис, Царичин Град) могу се пронаћи подаци о основним физичким, морфолошким и механичким својствима ових материјала [115]. Иако у литератури преовладава став да постоји разлика у технологији производње опека коришћених за зидање и дробљених опека коришћених као агрегат у малтерима, ипак је потребно имати у виду и ове податке приликом истраживања малтера са додатком дробљене опеке на нашим просторима. Малтери пронађени на наведеним археолошким налазиштима су у највећој мери били чисто кречни малтери. Међутим, у подовима, и као малтери за малтерисање просторија за које је било неопходно обезбедити водонепропустљивост, за малтерисање је коришћен кречни малтер са агрегатом од дробљене опеке (нпр. цистерна у Балајнцу, Меровина).

Малтери за спољашње малтерисање, као најизложенији део конструкције, на највећем броју објеката, на нашим територијама, потпуно су нестали. Због историјских прилика историјски објекти, посебно средњовековни, нису редовно одржавани, а често су трпели и велика разарања и оштећења. У зависности од материјала коришћеног за зидање и његове обраде зависило је да ли је објекат био малтерисан са спољашње стране. Бигар (сига) је шупљикав камен који је често коришћен за зидање средњовековних цркава, нарочито оних за које је било предвиђено унутрашње и спољашње малтерисање, док су пешчар (који се највише користио у периоду моравске школе градитељства) као и мермер коришћени за зидање површина које нису касније малтерисане [97]. Живи креч је коришћен само за грубо зидање, док је за све остале намене коришћен одлежали креч.

У саопштењима Републичког завода за заштиту споменика културе из 1953. године наводи се да су приликом рестаурације манастира Жича из 1928. године, као и приликом оправке из 1953. године пронађене очуване површине малтера, рађеног у два слоја. Први слој до зида је био компактан, тврд, мало порозан, скоро без песка или са ситно просејаним песком [98]. Приликом санације малтера за спољашње малтерисање манастира Жича извршена је синтеза две врсте малтера (за малтерисање основног и завршног слоја). За основни слој коришћен је кречњачки агрегат градиције 0-5 mm, гашени креч, опалска бреча гранулације 0-0,5 mm, пластификатор и вода, док је за завршни слој коришћен мермерни агрегат гранулације 0-2,2 mm, кречњачки филер, ламинисана згура (која настаје у процесу производње магнезијума), пластификатор и вода. Након 56 дана чврстоћа при савијању износила је 1,72 МПа за основни и 1,63 МПа за завршни слој, док је чврстоћа при притиску износила 5,12 МПа, односно 4,82 МПа [41].

Узорци оригиналних фасадних малтера пронађени су и током санације цркве Светих апостола у оквиру комплекса Пећке патријаршије. У XIII веку фасаде су малтерисане и обојене у црвено. Први фасадни систем чинила су два слоја. Доњи слој био је кречни малтер са додатком плеве, а горњи слој кречни малтер без икаквих примеса. Када је црква поново малтерисана у XIV веку на више места су исликане разнобојне шаре. Сматра се да су и црква светог Димитрија и Богородичина црква из истог комплекса такође биле малтерисане. На Богородичиној цркви су од првобитних малтера сачуване знатне површине. У доњем слоју је коришћен малтер

са више песка него у горњем појасу [29]. Према наводима аутора приликом рестаурације манастирског комплекса урађена су опсежнија испитивања узорака оригиналних малтера, али она нису приказана у наведеним изворима.

3.1.2 Малтери за спољашње малтерисање

Малтери за спољашње малтерисање, који представљају предмет ове дисертације, чине заштитни декоративни слој конструкција зиданих у камену или опеци. Историјски посматрано, фасаде су биле сачињене од вишеслојних малтерских система (слика 3.2), у којима је сваки од слојева имао своју функцију.



Слика 3.2: Пример слојевитости историјских малтера, преузето из рада [159]

Први слој је повезивао подлогу и малтер и доприносио хомогенизацији и изравнању подлоге. Средњи слој је исправљао дефекте базног и завршног слоја, док је завршни слој ограничавао старење и осипање и имао естетску улогу [21]. Сваки наредни слој малтера имао је нешто нижа механичка својства и нешто већу деформабилност да би могао да прихвати дилатације настале услед промене влажности и температуре. Сви слојеви су били паропропустљиви, са тенденцијом да се она повећава у спољашњим слојевима. Способност капиларног упијања је такође требало да расте ка спољашњим слојевима, али уз смањење дебљине слоја. Из свега наведеног следи да су димензије максималног зрна агрегата биле мање у спољашњим слојевима, што има утицај на повећан садржај везива у овим слојевима [21]. На порозност малтера утицало се највише избором врсте и количине агрегата. У основном слоју максимално зрно агрегата није прелазило 5 mm, док је у завршним слојевима оно износило тек 0,5 mm. Повећано скупљање услед повећане количине везива регулисано је садржајем агрегата, чији се међусобни однос (везиво:агрегат) у основним слојевима кретао између 1:3 и 1:4 по запремини, док је агрегат скоро сасвим елиминисан у завршним слојевима. На овај начин смањивало се упијање, а стимулисало сушење малтера. Малтери су се наносили у више танких слојева, чиме су се постизали бољи резултати у односу на случај nanoшења мањег броја слојева веће дебљине [21]. Преглед минималних захтева за одређена својства ових малтера приказан је у раду [101] (табела 3.4).

Малтери који се користе за рестаурацију старих фасада требало би да имају чврстоће при савијању и притиску, као и модул еластичности сличан оригиналним малтерима, али ниже него код подлоге, да би се задржала оригинална расподела напрезања [118].

Општи захтеви за малтере за спољашње малтерисање јесу:

- да не оштећују постојећу подлогу,
- да су довољно флексибилни за наношење и испуњавање шупљина,
- да развијају добру адхезију са подлогом,
- да поседују одређени ниво површинске тврдоће,
- да немају више вредности чврстоће при притиску од постојећих малтера,
- да имају умерене вредности капиларног упијања воде,
- да се брзо суше,
- да имају малу способност скупљања,
- да садрже врло мало соли,
- да су што је више могуће отпорни на локалне услове средине,
- да поседују добру отпорност на дејство растворљивих соли,
- да поседују добру отпорност на дејство мраза,
- да поседују боју и текстуру компатибилну са циљевима који су дефинисани за одређену интервенцију [21].

Табела 3.4: Преглед минималних захтева за физичко-механичка својства кречних малтера [101]

Технички захтев	EN 998-1 [147]	Parayianni [106, 108]	Moropoulou <i>et al.</i> [89]	Veiga <i>et al.</i> (старост 90 дана) [160]
γ	н. д.	1,5-1,8 g/cm^3	1,5-1,8 g/cm^3	н. д.
p	н. д.	20-40%	30-45%	н. д.
f_s	н. д.	40-50% f_p	<0,35 МПа	0,2-0,7 МПа
f_p	1,5-5,0 МПа (28 дана)	3-6 МПа	н. д.	0,4-2,5 МПа
E_D	н. д.	2-6 GPa	н. д.	2-5 GPa (90 дана) 0,1-0,3 МПа или
f_{ad}	н. д.	врло добра веза	н. д.	кохезивни лом унутар слојева
кап.упијање воде	$\geq 0, 3kgm^{-2}$ на 24 ч.	н. д.	н. д.	8-12 $kgm^{-2}h^{-1/2}$ након 24 ч.
Паропропуст.	$\mu \leq 15$	брзо сушење	н. д.	$s_d < 0, 08m$

Легенда: γ - запреминска маса, p - порозност, f_s - чврстоћа при савијању, f_p - чврстоћа при притиску, E_D - динамички модул еластичности, f_{ad} - чврстоћа приањања, μ - фактор дифузије водене паре, s_d - замењујућа дебљина ваздуха, н.д. - није дефинисано.

3.2 Кречно тесто

Кречно тесто је најчешће употребљавани облик креча коришћен у справљању малтера за спољашње и унутрашње малтерисање. Према Витрувијусу време одлежавања креча пре

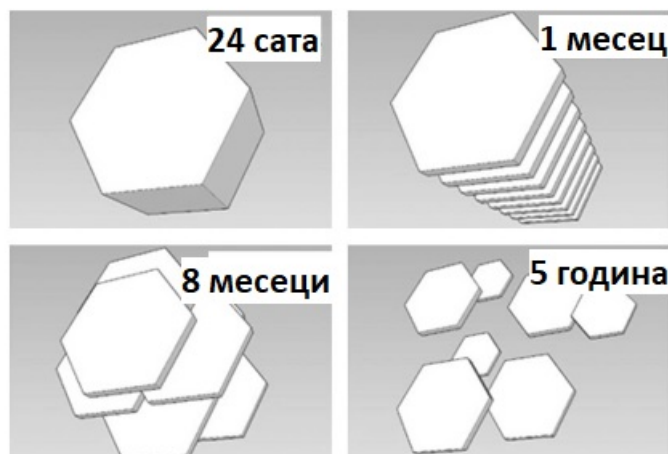
употребе било је најмање 3 године, док је данас уобичајена пракса да тесто одлежава око 40 дана пре дистрибуције. Једино произвођачи који су укључени у процес рестаурације и санације данас одржавају ову технологију и остављају креч да одлежава и у дужим временским периодима.

Побољшање својстава кречног теста са старењем објашњава се променама у његовој микроструктури. Наиме, поређењем узорака кречног теста различитих старости коришћењем трансмисионог електронског микроскопа (ТЕМ) и скенирајућег електронског микроскопа (SEM), може се приметити да су кристали портландита највећи у раствору хидратисаног креча у води (микрометарске величине) док се са старењем величина кристала смањује и они добијају плочасти облик. Ово је посебно видљиво у тесту одлежалом 14 година у односу на узорак теста које је одлежало 1 годину [18, 31, 78, 81, 119]. Процес карбонатизације у малтерима справљеним са кречним тестом различите старости одвија се на различите начине. Док се код малтера направљених са свежим кречним тестом процес карбонатизације одвија од површине ка унутрашњем језгру, код малтера са кречним тестом које је одлежало 14 година карбонатизација се одвија равномерније по површини попречног пресека по шемима која је добила назив „Liesegang прстенови“. Ови прстенови представљају зоне богатије калцијум-карбонатом (калцитом) или калцијум-хидроксидам (портландитом) [31]. Такође, са одлежавањем кречног теста мењају се и његова реолошка својства. Atzeni *et al.* [18] су измерили већу отпорност на смицање и већи вискозитет код кречног теста одлежалог три године у односу на тесто одлежало 3 месеца, а посебно у односу на свеже припремљену мешавину хидратисаног креча и воде.

Margalha *et al.* [78] покушали су да одреде минималан период одлежавања кречног теста који је потребан да би се остварила својства, карактеристична за овај тип материјала у прошлости. Поређени су индустријски живи креч и кречно тесто настало гашењем овог креча. Кречно тесто је испитивано при старостима од једног месеца, затим једне, три и пет година. Већ приликом сушења на температури од 100°C приметне су разлике у понашању теста одлежалог у различитим периодима. Количина слободне воде која се ослобађа приликом сушења на овој температури износила је око 50% код кречних теста старијих од 3 године, око 58% код кречног теста одлежалог годину дана и око 64% код кречног теста старог месец дана. Према Morigioulou *et al.* [87] садржај слободне воде у кречном тесту не би требало да прелази 60%. Такође, старија кречна теста имају и повећан садржај калцијум-карбоната што значи да су подложнија карбонатизацији. Ово је очекивано, с обзиром на смањену величину кристала калцијум-хидроксида код ових теста. Промена величине и оријентације кристала портландита схематски је приказана на слици 3.3. Закључено је да тек након одлежавања од 8 месеци, кристали постају добро дефинисани и раздвајају се у финије структуре. Након 5 година кристали су доста ситнији и у потпуности раздвојени. Закључено је да најзначајније промене у микроструктури кречног теста започињу при старости теста од 8 месеци и настављају да се развијају, мада спорије, и до старости од 5 година.

У раду [159] дат је преглед резултата основних својстава кречних малтера изучаваних у већем броју радова, а испитиваних на основу европских стандарда (као што је то објашњено у поглављу 2). Табела 3.5 приказује прикупљене резултате сортиране по односу везива и агрегата при старости узорака од 90 дана.

Gonzalez-Serrano *et al.* [54] испитивали су паропропустљивост кречних малтера справљених са две врсте везива (хидратисани креч у праху и кречно тесто) и две фракције агрегата (крупнијим и финијим) за унутрашњи и спољашњи слој за малтерисање. Испитивања су вршена при старости од 28, 90 и 180 дана да би се дефинисала старост при којој се може сматрати да су измерене вредности паропропустљивости коначне. Аутори су закључили да



Слика 3.3: Схематски приказ промене у величини и распореду кристала портландита у кречном тесту различите старости [78]

Табела 3.5: Преглед физичких и механичких својстава кречних малтера

Креч:агрегат (запремински однос)	f_s (MPa)	f_p (MPa)	E (MPa)	A ($kg/m^2\sqrt{min}$)	p_o (%)
1:4	0,2-0,5	0,3-0,6	-	-	28
1:3	0,2-0,8	0,6-1,6	2330-4440	1,1-2,3	27-35
1:2	0,3-0,6	0,6-1,5	2090-4710	1,9-2,6	28-39
1:1	0,4-0,5	0,5-1,2	2860	-	24-50

Легенда: f_s - чврстоћа при савијању, f_p - чврстоћа при притиску, E - модул еластичности, A - коефицијент капиларног упијања, p_o - отворена порозност.

се старост од 90 дана може сматрати меродавном за спровођење овог испитивања. Најниже вредности коефицијента паропропустљивости измерене су код узорака справљених са кречним тестом и финим песком и износиле су око 5 за методу влажног суда, док су за методу сувог суда најниже вредности забележене код узорака справљених са кречним тестом, али са крупнијим агрегатом (за основни слој). Ова вредност износила је око 9. Као граничне дозвољене вредности за овај тип материјала аутори су усвојили вредност коефицијента паропропустљивости између 5 и 11. Све испитиване мешавине су се налазиле између ових граница, при свим старостима.

Valek and Matas [157] поредили су понашање малтера припремљених са кречом у три различите форме (живи креч, кречно тесто и хидратисани креч) са два односа између везива и агрегата - 1:3 и 1:0,9 по запремини. Примећено је да је у свим мешавинама, осим оним где је хидратисани креч коришћен као везиво, дошло до појаве микропрслина у матрици током сушења. Ове прслине нису карактеристичне за кречне малтере пронађене на историјским објектима. Може се сматрати да су оне последица начина справљања узорака који одступа од реалне примене ових малтера (наношење на порозну подлогу од опеке или камена). Малтери са кречним тестом коришћеним као везивом, имали су највише вредности чврстоће при савијању, док су им чврстоће при притиску биле релативно ниске (око 0,8 MPa).

У раду [3] поређена су физичко – механичка и хидрофизичка својства два кречна малтера справљена са хидратисаним кречом и кречним тестом. Поред ових особина, испитивана је и отпорност на дејство растворљивих соли, као и одвијање процеса карбонатизације. Закључено је да је малтер справљен са хидратисаним кречом достигао за 20% више вредности чврстоће при притиску при старости од 90 дана. Процес карбонатизације се брже одвијао у малтерима

са кречним тестом (који су имали више вредности чврстоће при притиску) при мањим старостима ($t=14$ дана). Такође, малтери са кречним тестом су показали већу отпорност на дејство растворљивих соли.

Aggelakoroulou et al. [2] су испитивали разлике у својствима кречних малтера справљених са кречним тестом које је гашено на традиционалан начин и одлежало петнаест година, и хидратисаним кречом у прашкастом стању. Коришћене су две врсте песка: стандардни трофракцијски песак и кречњачки агрегат са зрнима ситнијим од 2 mm. Аутори су показали да је капиларно упијање воде веће код малтера справљених са хидратисаним кречом, док су коначне вредности чврстоћа при притиску више код ових малтера. Показано је такође да је расподела величина пора другачија код малтера справљених са различитим везивима. Малтери са хидратисаним кречом имају унимодалну дистрибуцију са најчешћим радијусом око 0,6 μm , док малтери справљени са кречним тестом показују бимодалну расподелу пора са најчешћим пречинцима од 0,04 μm и 16,8 μm .

3.3 Пуцолани

У случају кречних малтера са додатком пуцолана, паралелно са реакцијом карбонатизације одвија се и пуцоланска реакција. Степен и редослед ових реакција зависе од састава везива, пуцоланске реактивности употребљеног материјала и услова неге. Такође, степен пуцоланске реакције ће бити условљен и реакцијом карбонатизације кроз коју ће део калцијум-хидроксида бити утрошен. При влажним условима стимулирана је пуцоланска, а успорена реакција карбонатизације. Показано је да је улога хидратисаних фаза у механичким својствима ових малтера важнија од улоге производа карбонатизације. Следи да би код ових малтера било потребно одржавање повишене влажности до старости од 28 дана, да би се унапредиле реакције хидратације и осигурао довољан развој чврстоће [36]. Такође, закључено је да потрошња калцијум-хидроксида у реакцији карбонатизације утиче на смањење интензитета пуцоланске реакције. У малтерима са хидрауличним кречом ове реакције су независне и не утичу једна на другу. Када реакција карбонатизације преузме примат, она се дешава не само на калцијум-хидроксиду, већ и на хидратисаним фазама, што утиче на микроструктуру малтера и стварање калцијум-карбоната у виду калцита и арагонита. Ово је праћено смањењем чврстоћа малтера, иако се истовремено умањује порозност малтера.

Различите физичко-хемијске карактеристике утичу на пуцоланску реактивност, као што су: садржај аморфних компоненти, укупан садржај и садржај активних силиката, гранулометријски састав, специфична површина [69]. Код вештачких пуцолана важни су још неки параметри, као што су квалитет глине, температура калцинације, процес калцинације и замрзавања [123]. Сви наведени параметри представљају само индикаторе пуцоланске реакције. Препоруке из литературе су да се утрошак калцијум-хидроксида може посматрати као мерило пуцоланске активности [120]. Реактивност природних пуцолана мери се на различите начине, директно и индиректно. Према стандарду SRPS EN 196-5 [144] пуцолани не би требало да садрже мање од 25% реактивног силицијум-диоксида. ASTM C 618 [17] додатно дефинише да укупна количина силицијум-диоксида, алуминијум оксида и гвожђе оксида мора чинити најмање 70% узорка. Многи истраживачи су испитивали начине дефинисања перформанси пуцолана и закључили да је комбинација хемијских и физичких метода најсигурнији начин. АСИ (2001) комитет 232, у свом извештају [1], закључује да се пуцоланска активност не може одредити само квантификовањем присуства силицијума, алуминијума и гвожђа. Malhotra и Mehta [75] показали су да механизми помоћу којих пуцолански материјал

утиче на својства мешавина зависе више од величине зрна, њиховог облика и текстуре него од њиховог хемијског састава. Према истим ауторима, механизми дејства пуцолана су двојаки: fine честице утичу на реолошка својства свежих мешавина, а пуцоланска реакција смањује величину пора и ствара кохезивне компоненте које утичу на чврстоћу и трајност материјала. Из комбинованих техника коришћених у раду [151] може се закључити да су хемијска и минералошка анализа комплементарне технике за процену реактивности пуцолана. Што је већа количина аморфног материјала, присутна је и већа количина реактивног силицијума.

Многи аутори су испитивали утицај различитих природних и вештачких пуцолана на својства кречних малтера. Ови материјали су најчешће коришћени као делимична замена везива, у различитим процентима. У највећем броју случајева испитивања су вршена на малтерима справљеним са хидратисаним кречом у прашкастом стању, па ће се у наставку дати преглед испитивања ових малтера. У случају када су малтери справљани са кречним тестом, то ће бити посебно наглашено.

Својства малтера код којих је креч делимично замењен материјалом са пуцоланским својствима ће у великој мери зависити од начина неге. Уколико се ови малтери негују у условима повишене влажности (RH 95% - 100%) биће стимулирана пуцоланска реакција, док ће реакција карбонатизације (уобичајена за процес очвршћавања кречних малтера) бити врло успорена. Супротно, у условима неге при RH 50-70% биће стимулирана реакција карбонатизације, док ће пуцоланска реакција бити у потпуности успорена. Cizer *et al.* [36] дошли су до закључка да код малтера са додатком рајнског траса, пуцоланска реакција преовлађује до старости од 14 дана при нези у сувим условима, а до старости од 28 дана при нези у влажним условима. Након ових периода преовлађује реакција карбонатизације. Може се закључити, дакле, да је код сличних малтера потребно одржавати влажне услове најмање до старости од 28 дана, да би се у посматраном периоду осигурао довољан развој чврстоће услед пуцоланске реакције.

Испитивања утицаја комерцијално доступних метакаолина (производ термичке активације прочишћених каолинских глина, у одређеном распону температура, уситњен до високе финоће) на својства кречних малтера приказана су у радовима [6, 8, 11, 45, 50, 163] док су пасте метакаолин-креч испитиване у радовима [51, 52, 99]. Аутори су се бавили заменом креча метакаолином у различитим процентима са различитим односима везива и агрегата (запремински 1:1, 1:2, 1:3 [50], масено 1:3 [163], масено 1:3, 1:4, 1:6 и 1:9 [11], запремински 1:3 [6, 8]). Циљ поменутих испитивања било је дефинисање рецептура малтера справљених са данас доступним компонентним материјалима чија би својства омогућила њихово коришћење приликом рестаурација историјских објеката. Поред метакаолина, изучавани су и природна глина и минерали глине, као што су: сепиолит [5, 80], палигорскит [8], вермикулит [7] и бентонит [6], материјали са локалних налазишта као што су: чешки глинене шкриљац [164], грчки пуцолани из околине Киклада [151] или зеолити [57, 70, 110] као могућа делимична замена креча. Преглед резултата испитивања физичко-механичких и микроструктурних својстава из наведених радова приказан је у табели 3.3, док су измерени параметри везани за паропропустљивост малтера са додатком пуцолана приказани у табели 3.7.

Из свега наведеног, може се закључити да додатак пуцолана утиче на следећа својства кречних малтера:

- повећавају се вредности чврстоћа при савијању и притиску [163, 164],
- мења се расподела величина пора, као и укупна порозност малтера [163],
- упијање воде се смањује са повећањем садржаја пуцолана и повећањем вредности чврстоћа при притиску [163],

3. Преглед резултата истраживања кречних малтера

- побољшава се њихова отпорност на дејство мраза,
- умањују се коначне вредности деформација скупљања [99],
- повећава се коефицијент топлотне проводљивости и до 10% у односу на референтне кречне малтере [163].

Табела 3.6: Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком пуцолана

Аутор(и), година	Удео (%)	Врста додајка	f_s (МРа) (старост (дани))	f_p (МРа) (старост (дани))	p_0 (%)	Радијус пора према МР (μm)	A ($kg/(m^2 \cdot s^{1/2})$)
Martinez-Ramirez et al. 1995 [80]	1%, 5%, 10%	C		4,1-5,2	30,8-39,4		
Černý et al. 2006 [32]	50%	M, ДО, ЕС	0,53-0,58 (28)	2,36-4,06 (28)	32-45,3		0,108-0,161
Veiga et al. 2010 [161]	25%, 50%	ПКВ	0,10-0,60	0,30-2,00			0,129-0,581
Faria и Martins 2011 [45]	20%	M	0,20-0,30 (60)	0,40-0,50 (60); 0,60-1,10 (90)	29-35		0,009-0,119
Andrejkovičová et al. 2011 [5]	5%, 10%, 20%, 30%	C, M	0,23-0,38 (28), 0,30-0,50 (90)	0,34-0,44 (28), 0,55-0,78 (90)	30-32	0,6; 9,5;12,1;60,4	
Arizzi и Cultrone 2012 [11]	10%, 20%	M	0,07-3,44 (60)	3,05-11,96 (60)	35,9-44,1	0,06-0,2	
Vejmeková et al. 2012 [163]	8,7%, 20%, 36%, 52%, 68%	ЧГШ, M	0,70-3,50	2,20-15,70	29,8-31,8	0,8-2,0	0,0457-0,128
Vejmeková et al. 2012 [164]	16,8%	M	1,40-1,90	4,74-6,78	33,2-35,7	0,35-0,4 и 0,6	0,1391-0,161
Andrejkovičová et al. 2013 [8]	5%, 20%	П,М	0,21-0,39 (28), 0,21-0,52 (90)	0,58-0,55 (28), 0,49-0,72 (90)			0,1833-0,357
Pavlik 2013 [111]	50%	3		5,0-9,0 (90)	31,6-33,5		
Gameiro et al. 2014 [50]	30%, 50%	M	0,20 -0,60 (однос везиво:креч = 1:3), 1,40-2,60 (однос везиво:креч = 1:1)	1,00 -2,00 (однос везиво:креч = 1:3), 5,5-15,0 (однос везиво:креч = 1:1)			
Andrejkovičová et al. 2014 [7]	5%, 20%	C,3,M	0,20-0,32 (28), 0,30-0,50 (90)	0,30-0,50 (28), 0,50-0,75 (90)			
Andrejkovičová et al. 2015 [6]	5%, 20%	Б,М	0,21-0,16 (28), 0,29-0,15 (90)	0,18-0,66 (28), 0,40-0,75 (90)			

Аутор(и), година	Удео (%)	Врста додагка	f_s (МРа) (старост (дани))	f_p (МРа) (старост (дани))	p_0 (%)	Радијус пора према МР (μm)	A ($kg/(m^2 s^{1/2})$)
Ince et al. 2015 [57]	5, 10, 20, 30, 40, 50%	З,БК		1,10-2,25 (28) 1,60 - 3,00 (90)			
Moropoulou et al. 2005 [87]	50	ЗМ	0,41 (90)	1,13 (90)	-	-	-

Легенда: С-сепиолит, М - метакаолин, ДО - дробљена опека, ЕС - енамел стакло, ПКВ - пуцолани са налазишта Sabo Verde, Португал ,
ЧГШ - чешки глинени шкриљац, П - палигорскит, З - зеолит, Б - бентонит, БК - Бајбург камен, Турска, ЗМ-земља са Милоса, Грчка,
 f_s - чврстоћа при савијању, f_p - чврстоћа при притиску, p_0 - отворена порозност, - коефицијент капиларног упијања,

Табела 3.7: Преглед резултата испитивања паропропустљивости кречних малтера са додатком пуцолана

Аутор(и), година	Однос В:А (масено)	Врста додатка	Удео (%)	Старост (дани)	w_{pv} ($\cdot 10^{-11}$)	μ	D ($\cdot 10^{-6}$)
Vejmeková et al., 2012 [163]	1:3	М	16,7	-	-	7,7-9,1	2,54-3
Vejmeková et al., 2012 [164]	1:3	ЧГШ	8, 20, 36, 52, 68	28	2,02-4,39	3,9-8,3	2,77-6,03
Černý, 2006 [32]	1:3	М	50	28	-	18	-
Коњáková et al. 2017,[67]	1:2 и 1:1,5	ЧГШ и ДЕГ	75 и 15-38	-	1,53-1,66	10,6-12,5	2,10-2,21

Легенда: В:А (везиво:аграт), w_{pv} - паропропустљивост, μ - фактор дифузије водене паре, D - коефицијент паропропустљивости, М-метакаолин, ЧГШ - чешки глинени шкриљац, ДЕГ - дробљена експандирана глина.

Међутим, Arizzi и Cultrone [11], закључили су да су малтери са 10% додатка метакаолина имали структуру пора блиску чисто кречним малтерима, док је код малтера са додатком од 20% метакаолина примећена појава пора мањих радијуса од 0,01 до 0,1 μm .

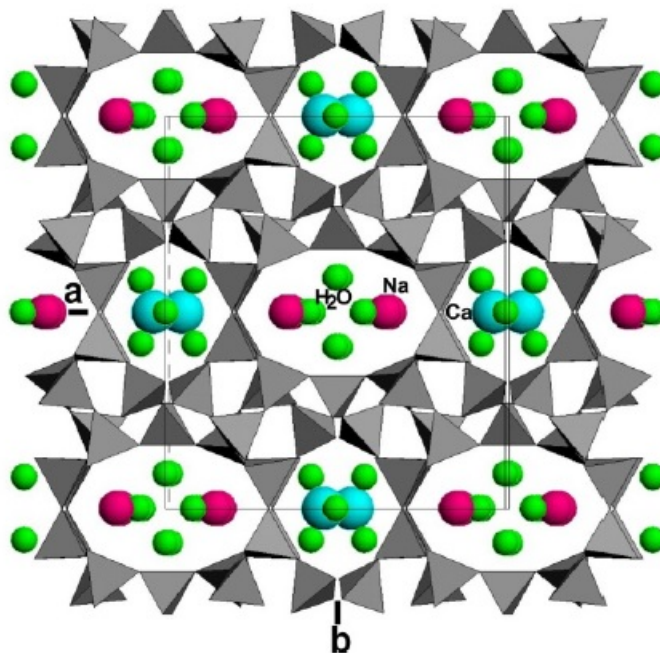
Управо су промене у величини пора те које у највећој мери доводе до разлика између својстава чисто кречних малтера и малтера са додатком пуцолана. Veiga et al. [161] приказали су резултате прикупљене током вишегодишњег истраживања и справљања малтера коришћених за санације историјских објеката. Аутори сматрају да малтери са различитим пуцоланским додацима имају потенцијал за примену приликом рестаурација историјских објеката уколико се оптимизује проценат додатка пуцолана и пронађе најбољи начин неге.

3.3.1 Природни зеолит

Међу географски најраспрострањеније природне пуцолане спадају и природни зеолити или зеолитски туфови. На територији Србије њихова налазишта представљају једина налазишта природних пуцолана. Назив зеолит осмислио је шведски минералог *Freiherr Axel Cronstedt*, на основу његовог значења на грчком језику: "камен који кључа". Наиме, он је приметно да приликом брзог загревања зеолита долази до наглог губитка воде, које подсећа на процес кључања.

Природни зеолити јесу микропорозни, кристални, хидратисани алуминосиликатни минерали са отвореном, тродимензионалном кристалном решетком која се састоји од тетраедара силицијум-оксида $[\text{SiO}_4]_4^-$ и алуминијум-оксида $[\text{AlO}_4]_5^-$ [154]. Њихови тетраедри међусобно деле своје кисеоникове атоме и представљају примарну изграђивачку јединицу зеолита. Секундарне изграђивачке јединице су већи полиедри који настају повезивањем тетраедара преко кисеоникових атома. Структура кристала зеолита се из тог разлога описује као "саћаста" структура с малим порамма и каналима (0,2 - 1,2 nm), која обезбеђује њихову велику унутрашњу и спољашњу специфичну површину [4]. Оваква структура садржи отворене шупљине у

облику канала и кавеза, који су најчешће испуњени молекулима воде и катјонима за које најчешће постоји могућност замене (слика 3.4) [58].



Слика 3.4: Структура клиноптилолита

Иако је препознат велики број врста природних зеолита, само њих неколико се налази у великим минералним депозитима (клиноптилолит-хојландит, морденит, кабазит, аналцим, филипсит, ерионит и фериерит). Од ових минерала, најчешћа су налазишта клиноптилолита, кабазита и морденита. На територији Србије постоји неколико налазишта зеолита од којих нису сва тренутно активна (Беочин, Сланци, Игрош, Златокоп и Топоница). Преглед, као и минералоски и кристалохемијски састав зеолита са ових налазишта испитиван је у раду [64]. Зеолитски туф лежишта Златокоп је дефинисан као Са-клиноптилолитски, док су туфови са осталих лежишта дефинисани као Са-хојландитски. Основни минерали на овим налазиштима су клиноптилолити, односно минерали хојландитске групе. У већини налазишта присутан је и кварц, као и минерали глине. Молски однос Si/Al кретао се између 3,73 и 5,61. Пуцоланска реактивност зеолита зависи од њиховог хемијског састава, способности за размену јона, и поменуте структуре која се састоји од великог броја шупљина које омогућавају велику унутрашњу и спољашњу специфичну површину [105].

Основна разлика између природних зеолита са различитих налазишта је повезана са различитом организацијом њихове структуре и различитим нивоом замене силицијума са алуминијумом унутар кристалне решетке [86]. Иако је утицај зеолита као пуцоланског додатка испитиван у већем броју радова, потребна су додатна истраживања која би објаснила везу између природе и састава зеолита са њиховом реактивношћу [70]. Као пример, може се навести истраживање могућности примене пет природних зеолита са различитих налазишта у Турској, као пуцоланских додатака у кречним и цеметним пастама и малтерима. Три зеолитска туфа су била изграђена од клиноптилолита, сличних хемијских и минералоских састава, док су преостала два туфа била изграђена од морденита и аналцима. На основу XRD мерења на кречним пастама са додатком испитиваних зеолита при различитим старостима, примећено је да се пикови карактеристични за калцијум-хидроксид и клиноптилолит смањују током времена, што је знак да учествују у пуцоланској реакцији. Такође, забележени су пикови који одговарају CSH гелу, који су нарочито изражени при већим старостима.

Ипак, њихова структура је већином аморфна или слабо кристализована, па се њено даље јачање и кристализација очекују са временом. Закључено је да је однос између силицијума и алуминијума дефинисао пуцоланску активност у дужем временском раздобљу [104]. Такође је показано да зеолит иницијално размењује катјоне са калцијумом, утичући тиме на рушење његове структуре и започињање пуцоланске реакције. Најбоље су се показали узорци са клиноптилолитом па су аутори планирали наставак испитивања са овим типом зеолита.

У раду [57], где су као делимична замена хидратисаног креча коришћени природни зеолит и млевени камен са налазишта Bayburt (Турска) примећено је да ови додаци утичу на брзину одвођења воде из кречних малтера, што је значајно за малтерске мешавине у којима је вишак воде додат због постизања боље обрадљивости малтера. Испитиване су малтерске мешавине са делимичном заменом креча од 2,5%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% и 50%. На овај начин добијају се малтери смањене порозности. Закључено је да је са повећањем садржаја зеолита у малтерима до 30% дошло до скраћења времена везивања и повећања чврстоће при притиску (до 120%). При већем садржају зеолита није настављен тренд промене наведених својстава. Физичко-механичка својства кречних малтера са делимичном заменом (50%) креча зеолитом и метакаолином при различитим условима неге испитивана су у раду [110]. Малтери са додатком пуцолана су показали више вредности чврстоће при притиску и бољу отпорност на дејство мрза уколико су неговани у влажној средини (релативна влажност 100%). У комбинованим условима неге (прва три месеца при релативној влажности од 100%, а затим при релативној влажности од 65%), код мешавина са додатком зеолита примећен је пад вредности чврстоћа при притиску након промене режима неге. Међутим коначне вредности чврстоћа су и у овом случају биле више (за око 50%) у односу на узорке који су од почетка неговани у условима релативне влажности од 65%. Закључено је, такође, да је пуцоланска реакција завршена током прва три месеца неге у влажној средини.

Liguori et al. [70] су истраживали утицај додатка природног зеолита у микроармираним кречним малтерима. Највећи раст чврстоће, а најмања порозност примећена је код мешавина са додатком 20% зеолита. У раду [27] приказани су резултати испитивања малтера на бази хидратисаног креча који је делимично замењен додатком метакаолина, силикатне прашине и природног зеолита са 10%, 20% и 30%. Резултати испитивања конзистенције показују да повећање садржаја зеолита доводи до побољшања обрадљивости и уградљивости малтера (добијени су пречници распростирања од 150 mm до 170 mm). Чврстоћа при притиску је порасла са повећањем додатка зеолита, али је овај прираштај био најмањи у поређењу са друга два додатка. Додатак зеолита је утицао на смањење коефицијента капиларног упијања, али су те разлике за овај додатак биле најмање када се упореде са додатком метакаолина и силикатне прашине. Коначне вредности упијања биле су најмање за мешавину код које је 30% креча замењено природним зеолитом.

3.4 Агрегат - дробљена опека

Као агрегати у кречним малтерима у прошлости најчешће су коришћени природни речни или дробљени ситан агрегат, често са локалних налазишта. Приликом избора агрегата потребно је испитати максималну величину зрна агрегата, састав агрегата и одабрати проценат учешћа агрегата у малтеру. Агрегати у малтерима за зидање коришћеним у историјским конструкцијама имали су различите гранулације, као што су 0-4 mm, 0-12 mm, 0-16 mm, па чак и 0-40 mm [153]. Код малтера за малтерисање, гранулометријски састав се креће у ужим границама 0-4 mm, 0-2 mm или 0-1 mm [114]. Однос везива и агрегата утиче на физичко-

механичка и реолошка својства малтера [30]. У раду [153] испитиван је утицај величине зрна агрегата, односа везива и агрегата, услова компактирања и неге на дуготрајно понашање малтера. Из тог разлога направљено је 14 серија малтера са међусобним односима између чврстих компонената (везива и агрегата) од 1:1,5, 1:2,5, 1:3, 1:4 и 1:6, док је величина зрна била 0-2 mm, 0-4 mm, 0-8 mm, 0-16 mm. Коришћени су речни агрегат и хидратисани креч. Узорци су неговани у влажним условима до старости од 90 дана, а затим на ваздуху при релативној влажности од 65% до 70%. Више вредности чврстоће при притиску добијене су за малтере са већим уделом везива (1:1,5, 1:2,5, 1:3) које су справљене са песком (0-4 mm). Закључено је да је присуство крупног агрегата допринело стабилности запремине и позитивно утицало на вредности чврстоћа при савијању и притиску при већим старостима. Ипак у случају употребе крупнијег агрегата потребно је обратити посебну пажњу на збијање и уграђивање малтера.

Приликом упоређивања својстава малтера справљених са природним дробљеним и природним речним агрегатом примећено је да се више вредности чврстоћа добијају на узорцима са дробљеним агрегатом што се објашњава бољом адхезијом између зрна и везива због оштроивичности зрна. Са друге стране, обрадљивост ових малтера је нешто мања него у случају малтера са речним агрегатом који има облија зрна. Веће присуство глинених примеса код овог агрегата није утицало на добијене резултате. Поређењем утицаја употребе речних агрегата различитог састава, утврђено је да су дали малтере сличних карактеристика, с том разликом да је малтер справљен са финијим агрегатом имао бољу обрадљивост.

Поред инертних природних агрегата, у историјским малтерима повремено је присутна и дробљена опека као делимична или потпуна замена агрегата у деловима конструкција или на површинама које су изложене влажним условима и утицајима средине. Овакав поступак био је присутан још у Вавилону, посебно приметан у римском и византијском градитељству, а касније и у Отоманској империји [84]. Керамика (укључујући опекарске производе) се дефинише као неоргански неметални материјал који је скоро нерастворан у води и садржи кристалне компоненте (око 30% по маси). Основна сировина за производњу је земља са доминантним садржајем минерала глине. Она се прерађује у обрадљиву масу и након обликовања пече на температурама вишим од 800°C [96].

Аутори који су истраживали историјске малтере из различитих периода и различитих земаља (Грчка, Кипар, Португалија, Италија, Турска, Србија, Аустрија) пронашли су малтере са агрегатом од дробљене опеке, у којима су често биле присутне и ситне честице спрашене опеке [14]. Ова техника није присутна само у Европи, већ су и у Индији и арабијским земљама такође пронађени овакви малтери, који су имали свој назив специфичан за сваку земљу (*surkhi*, *horasan*, *sarooj*).

У највећем броју случајева приликом хемијске анализе, у овим малтерима је забележено присуство производа насталих као последица хидрауличне реакције [84, 167]. Уколико су опеке печене на температурама између 600°C-900°C, агрегат настао од овакве опеке може да развије пуцоланску активност. У овом случају кристална решетка минерала глине се разбија и формирају се метастабилне аморфне фазе. Уколико је од минерала глине преодоминантан каолинит, који се трансформише у метакаолините на температурама између 500°C-600°C долази до реакције између агрегата од дробљене опеке и креча при чему настају следећи производи: C_3AH_{13} , C_3AH_6 , C_2ASH_8 и CSH . Уколико температуре печења прелазе 900°C, аморфне фазе се могу трансформисати у кристаласте компоненте - мулит, кристобалит и тридимит, које не реагују са калцијум-хидроксидом на нормалним температурама [96]. Малтери са дробљеном опеком су најчешће коришћени као малтери за зидање, посебно у носећим елементима као што су лукови или темељи, али и за малтерисање елемената изложених влаги, као што су купатила [59], преносници воде, резервоари и цистерне. Фино

спрашена опека је коришћена највише као додатак малтерима за унутрашње и спољашње малтерисање, као и за покривање подова [84]. Ситније фракције агрегата од дробљене опеке имале су улогу хидрауличког додатка, док је испитивањем контактне зоне између везива и зрна дробљене опеке примећено да њена дебљина износи око 10 μm , да је компактна и да на њој није забележено присуство већих пора [24, 76].

На реактивност агрегата од керамике утиче неколико фактора: количина аморфних силиката и алумината, температура и трајање температурног третмана, количина и тип глина од којих потичу, гранулометријски састав и специфична површина [91]. Температуре печења глине на којима је највећа вероватноћа добијања керамичког материјала са пуцоланским својствима, а посебно највише препоручене вредности, блиске су температурама коришћеним у савременој производњи грађевинске керамике. Matias *et al.* [84] дали су преглед резултата испитивања мешавина са кречом као везивом и дробљеном керамиком као делимичном заменом агрегата. Овај преглед допуњен је са још неколико новијих истраживања и приказан у табелама Б.1 и Б.2, датим у прилогу Б.

Matias *et al.* [83] истражили су такође и употребу керамичког отпада насталог од 7 различитих производа из фабрика опека и црепа, као и фабрика за производњу керамичких плочица као додатака кречним малтерима. Прво су прикупљени релевантни подаци о производњи керамике (сировине, термички третмани и фазе производње), а затим су прикупљени узорци, који су након тога самлевени. На овако добијеном прашкастом материјалу испитане су физичке и хемијске карактеристике. Самлевена керамика је коришћена као делимична замена агрегата или везива. Резултати испитивања овако справљених малтера упоређени су са резултатима добијеним на малтерима без додатака. Ситан агрегат од грађевинске керамике имао је гранулометријске криве сличне речном агрегату, са различитим садржајем ситних честица (мањих од 0,063 mm) који је износио 10-15% код агрегата керамичког порекла.

На основу претходно спроведених испитивања финоће млива, минералошког састава, енергије утрошене на дробљење и температуре печења, одабране су три врсте керамичког отпада (обичан црвени цреп – температура печења 920°C, опека – температура печења 900°C и грнчарија – температура печења - 1100°C) за справљање и тестирање малтера. Направљено је укупно 19 мешавина са једном референтном мешавином, у којима је делимично замењено везиво (у процентима 10% и 20%) или делимично замењен агрегат у количинама (20% и 40%). Коришћен је фракционисан и нефракционисан керамички отпад. Добијени резултати су у случају чврстоће при притиску свих мешавина били већи од референтних вредности. Добијене вредности су упоређене са вредностима из литературе. До повећања чврстоће при притиску дошло је и код мешавина код којих је само речни агрегат делимично замењен керамичким, без коришћења ситних честица. Закључено је да керамички отпад побољшава механичке карактеристике кречних малтера, као и њихову отпорност на дејство мраза. Кречни малтери са високим садржајем дробљене керамике и малтери са природним хидрауличким кречом и ниским садржајем дробљене керамике показали су најбоља својства. Са друге стране, упијање воде се повећава, а паропропустљивост се смањује са додатком дробљене керамике. Ове разлике нису биле значајне у односу на референтне малтере. У табели 3.4 приказана су нека од основних физичко-механичких својства кречних малтера са додатком агрегата од дробљене или спрашене опеке.

3. Преглед резултата истраживања кречних малтера

Табела 3.8: Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене или спрашене опеке

Аутор(и), година	Удео (%)	Врста додатка	f_s (МПа)	f_p (МПа)	p_o (%)	A ($kg/(m^2s^{1/2})$)
Mogoroulou et al. 2005 [87]	1:1:2	СО	0,43 (КТ) 0,62 (ХК)	1,2 (КТ) 2,4 (ХК)	-	-
Charola et al. 2005 [35]	1:1:4	СО	0,22	2,2	33	-
Veiga et al. 2010 [161]	1:1:4	СО	0,20-0,55	0,3-0,4	0,30-2,00	2,3-4,3
Matias et al. 2016[85]	1:0,4:1,6 и 1:0,8:1,2	ДО	0,15-0,55 (60 дана)	0,25-2,25 (60 дана)	23-28	1,5-2,1

Легенда: f_s - чврстоћа при савијању, f_p - чврстоћа при притиску, p_o - отворена порозност, A - коефицијент капиларног упијања, СО - спрашена опека, ДО - дробена опека, КТ - кречно тесто, ХК - хидратисани креч.

Потребно је, такође, нагласити, да је коришћење агрегата од дробљене опеке у савременом грађевинарству поново актуелизовано у светлу примене принципа одрживог развоја. Постоји велики број студија у којима су истраживане могућности делимичне или потпуне замене природног агрегата, агрегатом од дробљене опеке у цементним композитима типа малтера и бетона, префабрикованим елементима за поплочавање и шупљим блоковима за зидање [63, 124, 166].

3.5 Закључци у вези са прегледом резултата истраживања кречних малтера

Одабир компонентних материјала за справљање кречних малтера зависи у највећој мери од поднебља у коме се дати материјал примењује. Током историје најчешћа форма коришћења креча била је кречно тесто, тј. одлежали креч. Данас је овај традиционални начин производње у великом броју земаља напуштен. Разлике у својствима кречних малтера справљаних са кречним тестом или хидратисаним кречом настају пре свега због различите микроструктуре ових малтера (бимодална уместо унимодалне расподеле величина пора). Оне се огледају у већем коефицијенту капиларног упијања код малтера справљених са кречним тестом, затим већом отпорношћу на дејство мраза и растворљивих соли, бржим развојем процеса карбонатизације и нижим коначним вредностима чврстоћа при притиску.

Уколико ће малтери бити у контакту са влагом током процеса очвршћавања или експлоатације, пожељно је користити додатке у виду пуцоланских материјала. Врсте ових материјала и њихове могућности примене су изузетно шаролике и зависе од многих параметара. Ту се пре свега мисли на доступност одређеног материјала и његову пуцоланску активност. У општем случају, додаток материјала пуцоланских својстава утиче на промену микроструктуре малтера, тј. на смањење пречника пора, што води ка нижим вредностима коефицијента капиларног упијања, мањој порозности ових малтера, вишим вредностима чврстоће при

притиску, мањој паропропустљивости ових материјала и сл. Међутим, сваки од до сада примењиваних материјала пуцоланских својстава има своје специфичности, и неопходно је извршити многобројна испитивања да би се омогућила његова циљана примена.

Природни зеолити су веома распрострањени материјали пуцоланских својстава. Још увек није у потпуности утврђено како разлике у саставу и структури ових минерала утичу на њихову примену као додатка кречним или цементним композитима. Из тог разлога потребно је извршити испитивања са зеолитима из сваког налазишта, да би се утврдио утицај овог материјала на својства малтера, како у свежем тако и у очврслом стању. Истраживања која су до сада спроведена на зеолитима са подручја Турске или централне Европе показују да овај материјал има потенцијал за примену у кречним малтерима. Утврђено је да додаток зеолита убрзава одвођење воде из свежих малтера непосредно након справљања. Коришћење зеолита као делимичне замене креча до одређеног процента доводи до повећања чврстоће при притиску ових малтера. Ипак, својства кречних малтера са додатком зеолита у великој мери зависи од услова неге. Утврђено је да у условима повишене влажности, као механизам очвршћавања преовладава пуцоланска реакција. Међутим, уколико дође до промене (смањења) релативне влажности примат преузима реакција карбонатизације која се одвија и на производима пуцоланске реакције и доводи до пада вредности чврстоће при притиску. Из тог разлога, неопходно је познавати услове у којима ће бити примењивани малтери справљани од овог материјала.

Дробљена опека као делимична или потпуна замена речног агрегата коришћена је још у периоду Римског царства. Спроведена истраживања показују да дробљена или спрашена опека коришћена као агрегат није била произведена на исти начин као и опека за зидање. Међутим, опсежна испитивања могућности примене отпада из керамичке индустрије спроведена у Португалији, показују да данашња дробљена грађевинска керамика има потенцијал за примену у малтерима на бази креча који би се користили за санације и рестаурације историјских објеката. На контакту између везивног камена и зрна агрегата од дробљене опеке због оштроивичности зрна ствара се компактна прелазна зона, у којој постоје трагови и пуцоланске реакције.

4 План истраживања и испитивања компонентних материјала

Малтери за спољашње малтерисање на бази креча изабрани су за фокус спроведеног истраживања приказаног у дисертацији из више разлога. Како је већ претходно наведено, ови материјали наношени су увек у већем броју слојева, при чему су својства појединачних слојева била различита и међусобно зависна. Ипак, до сада развијене методе испитивања малтера најчешће не узимају у обзир ову чињеницу. Такође, ови малтери изложени су дејству спољашњих утицаја, у првом реду мрза и растворљивих соли, и представљају материјал за који се очекује да ће се неколико пута обнављати у току животног века једне конструкције. Његова улога је да заштити основни материјал коришћен за зидање, али такође и да очува естетику објекта на коме је примењен. С обзиром на то да је на нашем подручју највећи број оригиналних малтера за спољашње малтерисање скоро у потпуности уништен, потребно је повећати базу информација о материјалима који имају потенцијал примене у спољашњим условима. Малтери са пуцоланским додацима и малтери са дробљеном опеком, због својих својстава и способности очвршћавања у влажној средини, представљају природан избор у овом случају.

4.1 План експеримента

На основу закључака изведених из прегледа литературе и сагледавања расположивих, локално доступних материјала, одабране су компоненте које ће бити коришћене за справљање кречних малтера. Експериментални део подељен је у две целине. Једну целину чине испитивања појединачних малтерских мешавина, са додатком природног зеолита са једне и дробљене опеке са друге стране. У склопу ових испитивања прво су испитана основна својства свих компонентних материјала, а затим су одређена и основна физичко-механичка својства мешавина за основни и завршни слој малтера за спољашње малтерисање при различитим старостима (28, 60, 90 и 180 дана за малтере са додатком зеолита и 14, 28 и 60 дана за малтере са додатком дробљене опеке).

План целокупног испитивања приказан је на слици 4.1. Укупно је направљено 19 малтерских мешавина, од чега су две референтне мешавине које се састоје само од кречног теста, воде и песка различитих гранулација, затим 10 мешавина са додатком зеолита и 7 мешавина са додатком дробљене опеке. Због значајног утицаја који услови неге имају на својства кречних малтера са пуцоланским додацима, узорци су за све мешавине осим референтних неговани на два начина. Први начин је подразумевао негу у влажним условима ($RH = 100\%$), а други начин је подразумевао да се након 28 дана неге у влажним условима узорци надаље држе у

4. План истраживања и испитивања компонентних материјала

лабораторијским условима ($RH = 50 \pm 10\%$). Узорци референтних малтера су након вађења из калупа неговани у лабораторијским условима ($RH = 50 \pm 10\%$) до тренутка испитивања. Сви узорци су неговани на температури од $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Слика 4.1: Схематски приказ плана експеримента

Резултати добијени на појединачним мешавинама су анализирани и поређени са резултатима и препорукама које се, за овај тип материјала, могу наћи у литератури. Резултати су такође поређени и између мешавина за основни и завршни слој да би се пронашли адекватни кандидати за други део испитивања, који се односи на трајност малтерских мешавина. Из тог разлога било је потребно пронаћи мешавине које су међусобно компатибилне, у првом реду посматрајући њихова физичко-механичка својства.

Једна од основних хипотеза истраживања јесте да ће се својства малтера разликовати уколико се он посматра појединачно у односу на случај када се посматра заједно са подлогом на коју је планирано да се нанесе. Из тог разлога испитивања трајности су предвиђена да се обаве на композитним узорцима. Ови узорци састојали су се од одговарајуће подлоге сачињене од природног камена или опеке, преко којих се наносе прво малтери за основни слој, а затим и малтери за завршни слој.

4.2 Испитивања одабраних компонентних материјала

4.2.1 Кречно тесто

У свим мешавинама коришћено је кречно тесто произвођача "Јавор" из Ветерника. Ово кречно тесто настаје гашењем живог креча произведеног у фабрици "Јелен До" код Пожеге (произвођача *Carmeuse*, Србија). Овај произвођач обично оставља кречно тесто да одлежи 40 дана, а затим врши његово паковање и продају. За потребе овог истраживања произвођач је донирао 10 цакова кречног теста које је одлежало 6 месеци. У зависности од тренутка справљања узорака, кречно тесто у главним мешавинама је било старости од годину до годину и по дана. Сушењем узорака кречног теста на температури од 60°C током 24 сата, показано је да садржај слободне воде износи око 50% (по маси). Према резултатима физичких испитивања спроведених у Лабораторији за везива, хемију и малтере Института ИМС, Београд, запреминска маса кречног теста износила је 1390 kg/m³, а запреминска маса без пора и шупљина 2280 kg/m³. Запреминска маса сувог креча износила је 600 kg/m³, водокречни фактор 0,95, а неугасиве честице 0,83% [128, 129]. Хемијски састав креча, добијен хемијском анализом, приказан је у табели 4.1.

Табела 4.1: Хемијски састав креча

Везиво	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	Г.Ж.
Креч	73,25	1,05	0,37	0,65	0,35	1,65	22,67

Легенда: Г.Ж. - губитак жарењем

4.2.2 Природни зеолит

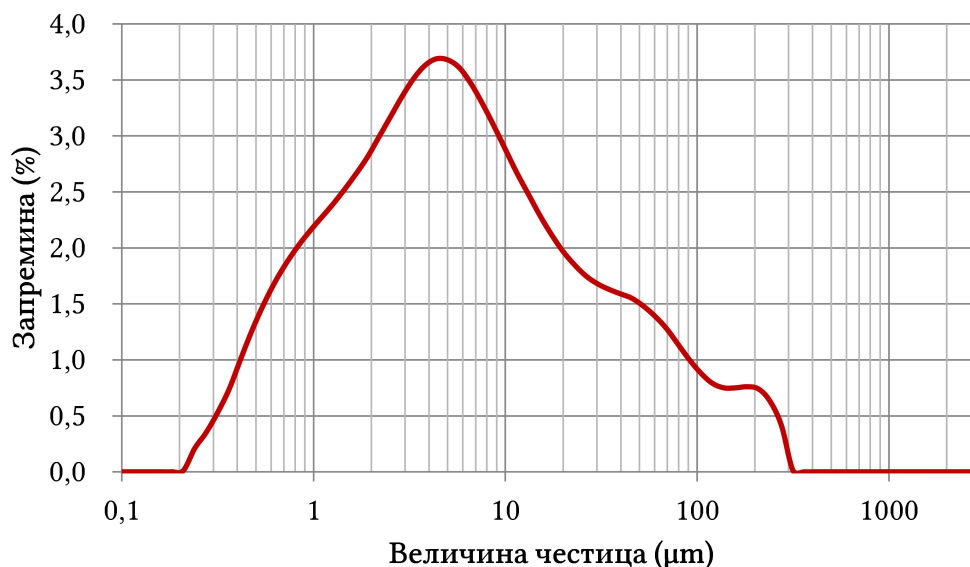
Зеолитски туф (у даљем тексту зеолит) са налазишта Игорош код Бруса коришћен је приликом справљања мешавина са зеолитом. Најситнија комерцијално доступна фракција (са номинално најкрупнијим зрном од 0,2 mm) додатно је самлевена до 10% остатка на сити отвора 45 μm. Расподела величина честица самлевоног зеолита приказана је на слици 4.2. Испитивање је вршено сувим сејањем на уређају *Mastersizer 2000*.

Специфична површина зеолита након мљења износила је 28400 cm²/g. Хемијски састав зеолита испитан је коришћењем флуоресценције X зрака (XRF) и приказан је у табели 4.2. Приликом испитивања коришћен је уређај *ED-XRF Spectro Xepos* (Немачка), са бинарном кобалт/паладијумском анодном цеви X-зрака (50W/60kV) и комбинованом полазировањем/ директном ексцитацијом. *Spectro Xepos* користи нови силиконски детектор (SDD) са ваздухом као агентом за хлађење. Овај детектор даје високу резолуцију са ниском спектралном интерференцијом. *ED-XRF* је контролисан помоћу *Spectro XRF Analyzer Pro, Xepos C Software* софтвера.

Табела 4.2: Хемијски састав зеолитског туфа

Везиво	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CO ₂	Г.Ж.
Зеолит	4,25	1,01	64,16	10,95	2,82	0,18	2,05	0,15	-	14,13

Легенда: Г.Ж. - губитак жарењем



Слика 4.2: Расподела величине честица природног зеолита

Из приказане хемијске анализе може се закључити да је укупни садржај SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 77,9%. На основу ових вредности према ASTM C618 [17] може се сматрати да се ради о материјалу са пуцоланским својствима, јер укупни садржај наведених оксида прелази 70%.

Пуцоланска активност испитиваног зеолита испитивана је на два начина: применом модификованог *Chapelle* теста [96], као и методом заснованом на мерењу чврстоће при савијању и чврстоће при притиску призматичних узорака према SRPS B.C1.018 [127]. Модификовани *Chapelle* тест се састоји из загревања узорка пуцолана са кречом и водом у затвореној посуди на температури од 93°C током 24 ч. Мешавина се меша уз помоћ магнетне мешалице. Остатак калцијум-хидроксида одређује се титрацијом са стандардним раствором хлороводоничне киселине у присуству сахарозе. Резултат се обично изражава у mg Ca(OH)_2 који се утроше у реакцији са 1 g пуцолана током 24 ч., али се у модификованом тесту прати утрошак током 5 дана, као што је то приказано у табели 4.3. Добијени резултати показују да је након трећег дана, уторшак калцијум-хидроксида већи од 1 g по граму зеолита. О овом податку је потребно водити рачуна приликом одређивања процента делимичне замене креча пуцоланским материјалом, који у овом случају не би требало да прелази 50%. Резултати испитивања пуцоланске активности на основу чврстоће при савијању и притиску призматичних узорака показују да се ради о пуцолану класе 5 према истом стандарду (чврстоћа при савијању износила је $3,1 \pm 0,4$ МПа, а чврстоћа при притиску $8,7 \pm 0,2$ МПа).

Табела 4.3: Резултати модификованог *Chapelle* теста

Време (дани)	Утрошени Ca(OH)_2 (mg/1 g пуцолана)
1	680,8
2	825,2
3	1073,1
4	1106,5
5	1129,0

Минералoшки састав зеолитског туфа испитан је коришћењем *PANalytical Empyrean XRD* (*Malvern Panalytical Ltd.*) са $\text{Cu-K}\alpha$ као извором радијације ($\lambda = 1,540598\text{\AA}$ за $K\alpha_1$), убрзане волтаже 45 kV, са снопом од 40 mA, угао дифракције 2θ у распону од 5° до 80° са кораком скенирања од $0,01^\circ$. Квантитативна фазна анализа је спроведена према *Rietveld* методи

користећи приступ фундаменталних параметара користећи CaF_2 као унутрашњи стандард. Обрада података је извршена коришћењем *HighScore Plus software 4.8* (Malvern Panalytical Ltd., Royston, Уједињено Краљевство) верзија 3.0 коришћењем ICDD и ICSD база података. Резултати испитивања са израженом вредношћу стандардне девијације (С.Д.) приказани су у табели 4.4.

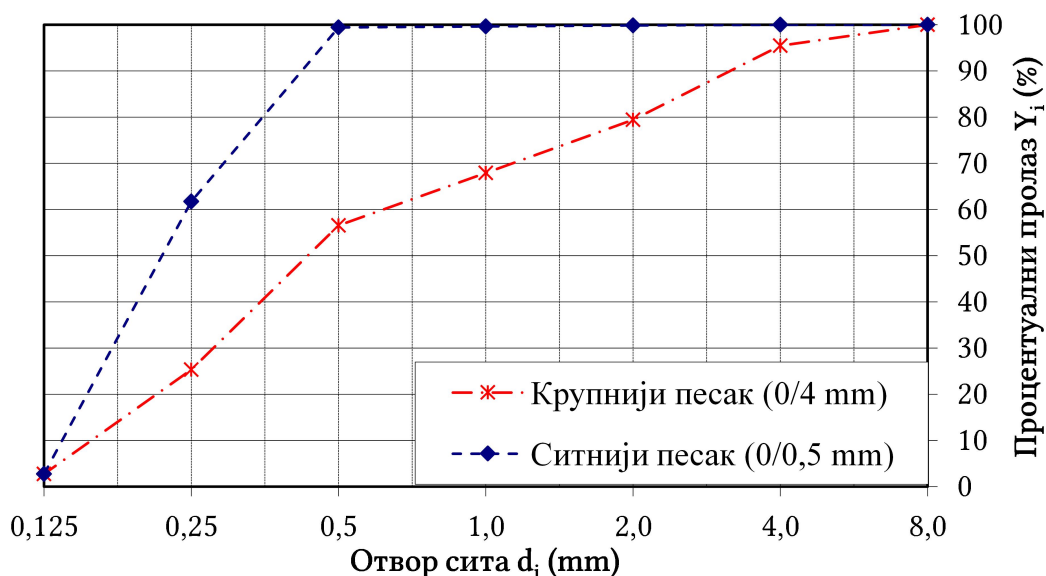
Табела 4.4: Минералoшки састав зеолитоског туфа (XRD анализа)

Минерал	Процент \pm С.Д.
клиноптилолит	59,3 \pm 3,3
анорхит	12,0 \pm 1,1
кварц	2,5 \pm 0,3
мица	1,1 \pm 0,2
калцит	2,5 \pm 0,3
аморфна фаза	22,6 \pm 1,5

4.2.3 Песак

Природни речни песак из приобаља Дунава (сепарација "Коле", Београд) коришћен је у свим мешавинама у две гранулације, крупнији тзв. јединица крупноће зрна 0/4 mm и ситнији тзв. нула крупноће зрна од 0/0,5 mm. Гранулометријски састав коришћених агрегата приказан је на слици 4.3. Хемијски састав песка, добијен хемијском анализом приказан је у табели 4.5. Наведена испитивања су спроведена у Лабораторији за камен и камене агрегате и у Лабораторији за бетон и везива Института за путеве, Београд.

Силицијум диоксид је најзаступљенији у природном песку гранулације 0/4 mm, где је присутан као минерал кварц и у виду силикатних минерала. Такође је најзаступљенији састојак природног песка гранулације 0/0,5mm. Испитани узорак ситног песка („Дунавац“) има скоро дупло већи садржај калцијум- и магнезијум-оксида и губитак жарењем (што се може довести у везу са већим садржајем карбонатних минерала у ситном песку) у односу на природни песак крупније гранулације.



Слика 4.3: Гранулометријски састав речног агрегата

4. План истраживања и испитивања
компонентних материјала

Табела 4.5: Хемијски састав песка

Тип песка	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CO ₂	Г.Ж.
Крупнији (0/4 mm)	80,49	3,90	4,32	4,21	1,38	1,09	1,10	0,04	-	2,78
Ситнији (0/0,5 mm)	69,57	4,20	5,17	8,02	2,15	1,30	1,18	0,05	-	7,34

Легенда: Г.Ж. - губитак жарењем

Основни параметри стања оба песка приказани су у табели 4.6.

Табела 4.6: Основни параметри стања речних агрегата

Својство	γ_s (kg/m ³)	γ_{rast} (kg/m ³)	γ_{zb} (kg/m ³)	u (%)
Стандард	SRPS EN 1097-6 [139]	SRPS ISO 6782 [148]	SRPS ISO 6782 [148]	SRPS EN 1097-6[139]
Крупнији	2800	1610	1730	0,23
Ситнији	2740	1320	1400	0,61

Легенда: γ_s - специфична маса, γ_{rast} - запреминска маса песка у растреситом стању, γ_{zb} - запреминска маса песка у збијеном стању, u - упијање воде.

4.2.4 Дробљена опека

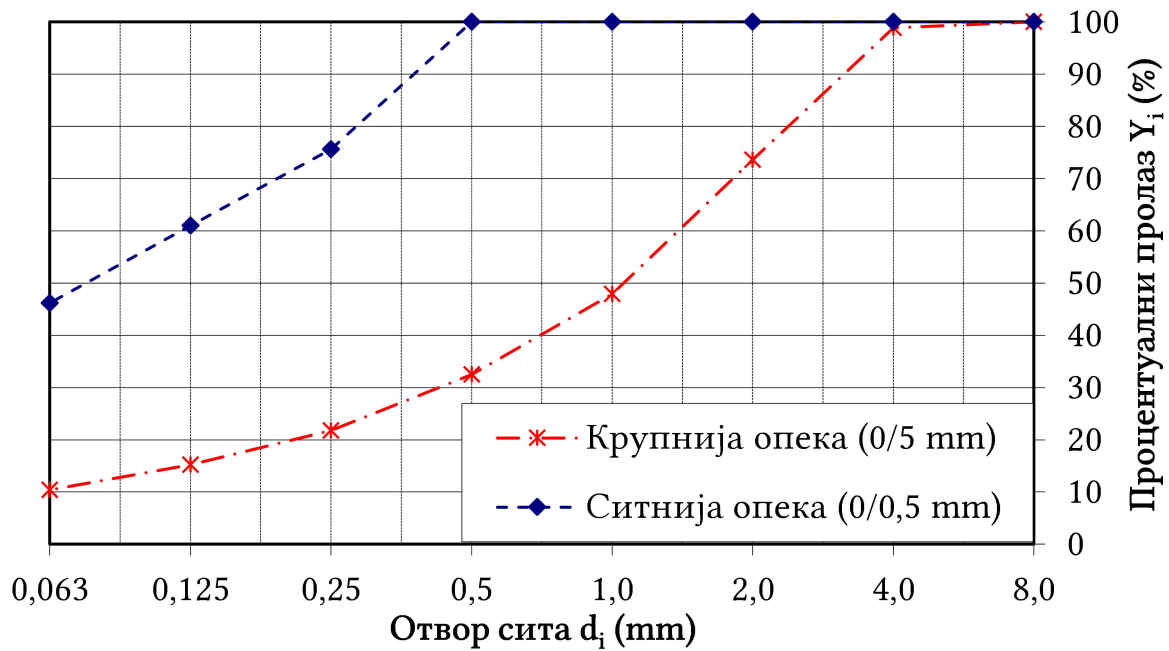
Дробљена опека од два различита произвођача коришћена је као делимична или потпуна замена песка. Крупнија фракција (0/5 mm) настала је дробљењем гитер блокова који нису прошли контролу квалитета, произвођача "Универзум" из Аранђеловца. Ситнија фракција (0/2 mm) настала је дробљењем црепова зарад добијања квалитетне подлоге за тениске терене, тзв. тенисит, произвођача "Салгор" Кикинда. За потребе испитивања ситнија фракција је додатно просејана кроз сито отвора 0,5 mm, да би крупноћа керамичког агрегата одговарала крупноћи ситније фракције речног агрегата. Гранулометријски састави испитиваних агрегата приказани су на слици 4.4. Расподела честица ситније фракције опеке одређена сувим сејањем на уређају *Mastersizer 2000* приказана је на слици 4.5.

Хемијски састав коришћених агрегата од дробљене опеке, добијен хемијском анализом, приказан је у табели 4.7. Испитивање је спроведено у Лабораторији за камен и камене агрегате и у Лабораторији за бетон и везива Института за путеве, Београд. Хемијски састав дробљене опеке указује на калцијум-алумо-силикатне минерале глина, при чему је нешто већи садржај ових минерала у опеци ситније гранулације. Крупнија дробљена опека има нешто већи садржај оксида гвожђа и значајно већи укупни садржај сулфата и сулфата растворних у води.

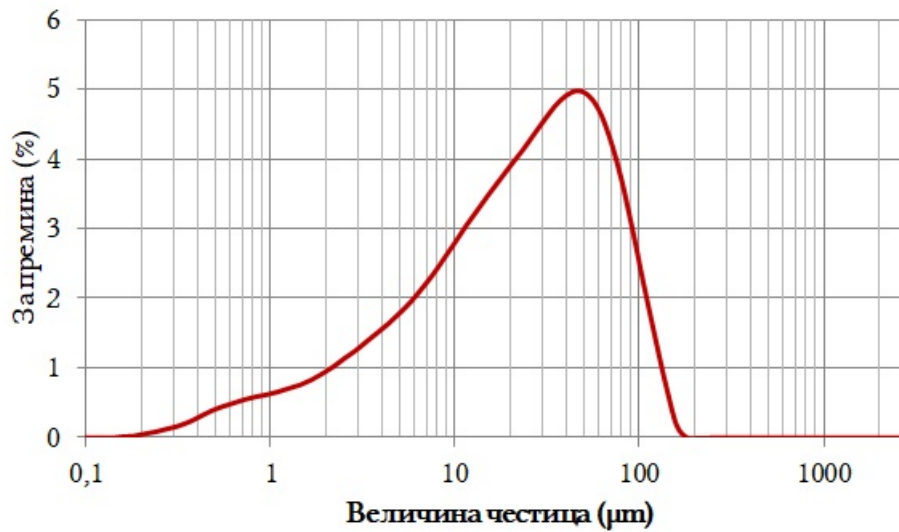
Табела 4.7: Хемијски састав дробљене опеке

Тип агрегата	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Г.Ж.
Крупнији (0/5 mm)	60,22	11,39	10,14	7,99	2,50	0,88	2,21	1,64	0,89	2,21
Ситнији (0/0,5 mm)	64,06	12,68	8,43	5,78	2,37	1,140	2,88	0,13	0,88	0,78

Основни параметри стања оба керамичка агрегата приказани су у табели 4.8.



Слика 4.4: Гранулометријски састав дробљене опеке



Слика 4.5: Расподела димензија честица ситније опеке

Табела 4.8: Основни параметри стања дробљених керамичких агрегата

Својство	γ_s (kg/m^3)	γ_{rast} (kg/m^3)	γ_{zb} (kg/m^3)	u (%)
Стандард	SRPS EN 1097-6 [139]	SRPS ISO 6782 [148]	SRPS ISO 6782 [148]	SRPS EN 1097-6 [139]
Крупнији	2696	1080	1230	12,3
Ситнији	2705	1198	1255	-

Легенда: γ_s - специфична маса, γ_{rast} - запреминска маса у растреситом стању, γ_{zb} - запреминска маса у збијеном стању, u - упијање воде.

5 Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

У овом поглављу, дат је приказ спроведеног експеримента на малтерским мешавинама на бази креча са додатком природног зеолита и дробљене опеке. Формирања малтерских мешавина, поступак справљања и резултати испитивања у свежем стању приказани су заједно за све типове малтера. У наставку су одвојено приказани и анализирани резултати испитивања малтера са додатком зеолита и са додатком дробљене опеке у очврслом стању. Добијени резултати упоређени су са минималним захтевима који се могу наћи у литератури за ове типове материјала, а затим и са резултатима добијеним у претходним испитивањима чији је преглед приказан у поглављу 3. Такође, извршено је поређење својстава малтера за основни и завршни слој, у циљу одређивања најповољнијих кандидата за формирање система малтера за малтерисање. На крају поглавља изабрани су малтери на којима су у наставку спроведена испитивања трајности.

5.1 Справљање малтерских мешавина и испитивања у свежем стању

На основу испитаних својстава приказаних компонентних материјала, као и на основу описа слојева који су у прошлости коришћени за спољашње малтерисање, приступљено је дефинисању две референтне мешавине. Оне су настале мешањем кречног теста, додатне воде и одабраног типа речног агрегата, тако да задовоље услове за основни и завршни слој малтера за спољашње малтерисање. За основни слој усвојен је запремински однос између креча и крупнијег агрегата од 1:3, као и рецептура која је довела до пречника распростирања (према методи [135]) од 137 mm. За завршни слој усвојен је запремински однос између креча и ситнијег агрегата од 1:1, као и рецептура која је довела до пречника распростирања [135] од 151 mm. Усвојени ефективни водокречни фактор за мешавине за основни слој износио је 1,80, а за мешавине за завршни слој 1,25.

На основу овако формираних референтних мешавина, мешавине са зеолитом су добијене тако што је креч масено замењен са зеолитом у износу од 10%, 20%, 30%, 40% и 50%, док је количина агрегата била константна. Водо-везивни однос је такође био непромењен у свим мешавинама. У мешавинама са дробљеном опеком, природни агрегат је мењан у запреминским процентима од 50%, 75% и 100% у случају крупнијег агрегата (мешавине за основни слој) и 25%, 50%, 75% и 100% у случају ситнијег агрегата (мешавине за завршни слој). Количина везива је била константна у овим мешавинама, а количина воде је у мешавинама

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

за основни слој била увећана за количину воде коју је крупан агрегат од дробљене опеке способан да упије.

Да би се дефинисала тачна количина воде која се у мешавину уноси са кречним тестом, један дан пре мешања узорак кречног теста (масе приближно 50 g) је сушен на температури од 60°C током 24 ч. Додатна потребна количина воде је затим срачуната тако што је од укупне количине воде одузета вода која се налази у кречном тесту. Састави референтних мешавина, мешавина са додатком зеолита и мешавина са додатком дробљене опеке приказани су у табелама 5.1 и 5.2.

Табела 5.1: Састав испитиваних мешавина за основни слој

Мешавина	m_k (kg/m ³)	m_z (kg/m ³)	m_{kp} (kg/m ³)	m_{ko} (kg/m ³)	m_v (kg/m ³)	P_k (%)	P_a (%)	γ_{proj} (kg/m ³)
1/3	190	-	1530	-	342	-	-	2062
1/3-10	171	19	1530	-	342	10	-	2062
1/3-20	152	38	1530	-	342	20	-	2062
1/3-30	133	57	1530	-	342	30	-	2062
1/3-40	114	76	1530	-	342	40	-	2062
1/3-50	95	95	1530	-	342	50	-	2062
1/3-50OP	140	-	800	540	179	-	50	1873,3
1/3-75OP	190	-	382,5	769,8	436,7	-	75	1779
1/3-100OP	190	-	-	1026,3	468,2	-	100	1684,5

Легенда: m_k - маса креча, m_z - маса зеолита, m_{kp} - маса крупног песка, m_{ko} - маса крупног агрегата од дробљене опеке, m_v - укупна маса воде у мешавини, P_k - проценат замене креча зеолитом - масено, P_a - проценат замене песка агрегатом од дробљене керамике - запремински, γ_{proj} - пројектована вредност запреминске масе.

Табела 5.2: Састав испитиваних мешавина за завршни слој

Мешавина	m_k (kg/m ³)	m_z (kg/m ³)	m_{sp} (kg/m ³)	m_{so} (kg/m ³)	m_v (kg/m ³)	P_k (%)	P_a (%)	γ_{proj} (kg/m ³)
1/1	393	-	916	-	491	-	-	1800
1/1-10	354	39	916	-	491	10	-	1800
1/1-20	314	79	916	-	491	20	-	1800
1/1-30	275	118	916	-	491	30	-	1800
1/1-40	236	157	916	-	491	40	-	1800
1/1-50	196	196	916	-	491	50	-	1800
1/1-25OP	300	-	761	217	484	-	25	1762
1/1-50OP	300	-	508	435	484	-	50	1727
1/1-75OP	300	-	254	652	484	-	75	1690
1/1-100OP	300	-	-	870	484	-	100	1654

Легенда: m_k - маса креча, m_z - маса зеолита, m_{sp} - маса ситног песка, m_{so} - маса ситног агрегата од дробљене опеке, m_v - укупна маса воде у мешавини, P_k - проценат замене креча зеолитом - масено, P_a - проценат замене песка агрегатом од дробљене керамике - запремински, γ_{proj} - пројектована вредност запреминске масе.

Процедура мешања се одвијала на следећи начин:

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

- Одмерена количина кречног теста и воде мешана је током 60 s, затим је у случају мешавина са зеолитом додата одмерена количина зеолита и мешање настављено током још 60 s;
- У току 30 s је затим додаван одмерени агрегат. У случају мешавина са дробљеном опеком након 60 s додата је мешавина агрегата (песак и дробљена опека) током 60 s.
- Мешање је настављено до укупног трајања од 13 минута, при чему је између 10. и 11. минута вршено чишћење лопатица и посуде и провера да ли се нека количина материјала задржала на дну посуде.

Мешање је вршено помоћу лабораторијске мешалице са вертикалном осовином укупне запремине 9 l, произвођача "Beckel"(слика 5.1).



Слика 5.1: Мешалица коришћена за справљање малтера

За све мешавине извршена су испитивања конзистенције и запреминске масе у свежем стању, као што је то описано у поглављима 2.1 и 2.2. Резултати испитивања приказани су у табели 5.3.

Малтер је уграђиван у стандардне троделне калупе, ручно у два слоја, при чему су малтери за основни слој додатно збијани са по 20 удараца, док су малтери за завршни слој уграђивани само притиском шпахтле. Различити начини уграђивања били су последица другачије обрадљивости ових малтера, најкрупнијег зрна агрегата и садржаја везива.

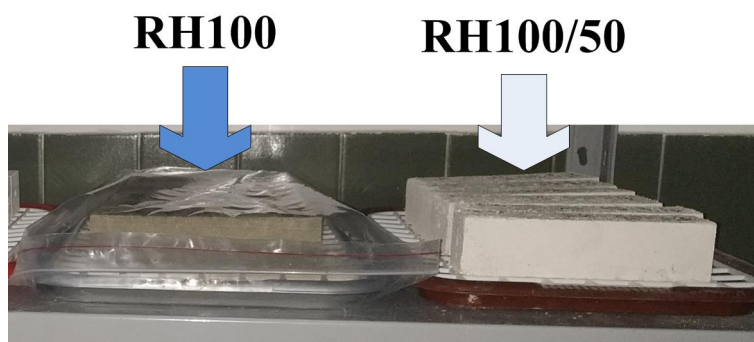
Референтне мешавине су неговане 5 дана у калупима на собној температури при релативној влажности од 95%, а затим на ваздуху до тренутка када је било могуће да се узорци изваде из калупа, према стандарду [130]. За мешавине за основни слој тај тренутак је био 7 дана након справљања, док је код референтних мешавина за завршни слој тај тренутак био 14 дана након справљања.

Табела 5.3: Резултати испитивања малтерских мешавина у свежем стању

Мешавина	С (mm)	γ (kg/m ³)	с.д. (kg/m ³)	Δ (%)
1/3	137	2056	17,8	0,3
1/3-10	142	2068	24,5	0,3
1/3-20	144	2066	19,9	0,2
1/3-30	154	2054	21,9	0,4
1/3-40	160	2040	29,9	1,1
1/3-50	172	2040	26,1	1,1
1/3-50OP	163	1924	11,3	2,7
1/3-75OP	168	1827	20,6	2,7
1/3-100OP	160	1725	31,0	2,4
1/1	151	1775	13,8	1,4
1/1-10	147	1792	14,3	0,4
1/1-20	159	1784	16,7	0,9
1/1-30	168	1792	24,0	0,4
1/1-40	170	1813	14,4	0,7
1/1-50	180	1823	24,7	1,3
1/1-25OP	172	1820	10,9	3,0
1/1-50OP	165	1743	29,6	0,5
1/1-75OP	168	1742	18,4	2,4
1/1-100OP	152	1752	11,0	5,0

Легенда: С - пречник распростирања, γ - измерена вредност запреминске масе у свежем стању, с.д. - стандардна девијација, Δ - процентуално одступање измерене од пројектоване запреминске масе.

Што се тиче мешавина са додатком зеолита, оне су неговане у калупима на собној температури при релативној влажности од 95% током 48 часова, а затим су извађени из калупа и смештени непосредно изнад површине воде унутар пластичних кеса и тако неговани до старости од 28 дана (на собној температури и при релативној влажности од 100%). Након 28 дана половина узорака је извађена из пластичних кеса и надаље негована на ваздуху (при релативној влажности $RH = 50 \pm 10\%$) до тренутка испитивања (узорци означени као RH100/50), док је друга половина негована на исти начин као до 28. дана (узорци означени као RH 100). Начин неге узорака приказан је на слици 5.2.



Слика 5.2: Начини неге узорака са додатком зеолита и дробљене опеке

У случају малтера са додатком дробљене опеке, такође су примењена два начина неге. Код узорака који су неговани у влажним условима, поступак неге је извршен као и код мешавина са зеолитом означених као RH 100. Други део узорака негован је на исти начин као референтне мешавине (у лабораторијским условима након вађења из калупа) и означен као RH 50.

5.2 Резултати испитивања малтера са додатком зеолита у очврслном стању

Узорци су тестирани при старостима од 28, 60, 90 и 180 дана при чему су вршена испитивања запреминске масе у очврслном стању, брзине проласка ултразвучних таласа, динамичког модула еластичности методом резонантне фреквенције, коефицијента капиларног упијања, масеног упијања, отворене порозности, индекса сушења, као и чврстоћа при савијању и притиску. На одабраним узорцима при старости од 28 и 90 дана вршене су и следеће анализе: термогравиметријска анализа, дифракција X зрак и живина порозиметрија.

5.2.1 Запреминска маса у очврслном стању

Запреминска маса малтера у очврслном стању мерена је након сушења узорка до константне масе. На по два узорка од сваке мешавине при свим испитиваним старостима мерена је њихова маса уз помоћ ваге произвођача "Kern" са податком од 0,1 g, а затим и димензије уз помоћ дигиталног помичног мерила опсега 200 mm, са податком од 0,01 mm. На основу измерених димензија израчуната је стварна вредност запремине сваког узорка, а затим и њихова запреминска маса као количник измерене масе и запремине. У табели 5.4 приказане су просечне вредности запреминских маса свих испитиваних мешавина при старости од 28 дана. Затим су на сликама 5.3 и 5.4 приказана процентуална одступања запреминских маса узорка негованих у различитим условима при старостима од 60 и 90 дана од запреминске масе измерене при старости од 28 дана.

Табела 5.4: Запреминске масе мешавина са додатком зеолита при старости од 28 дана

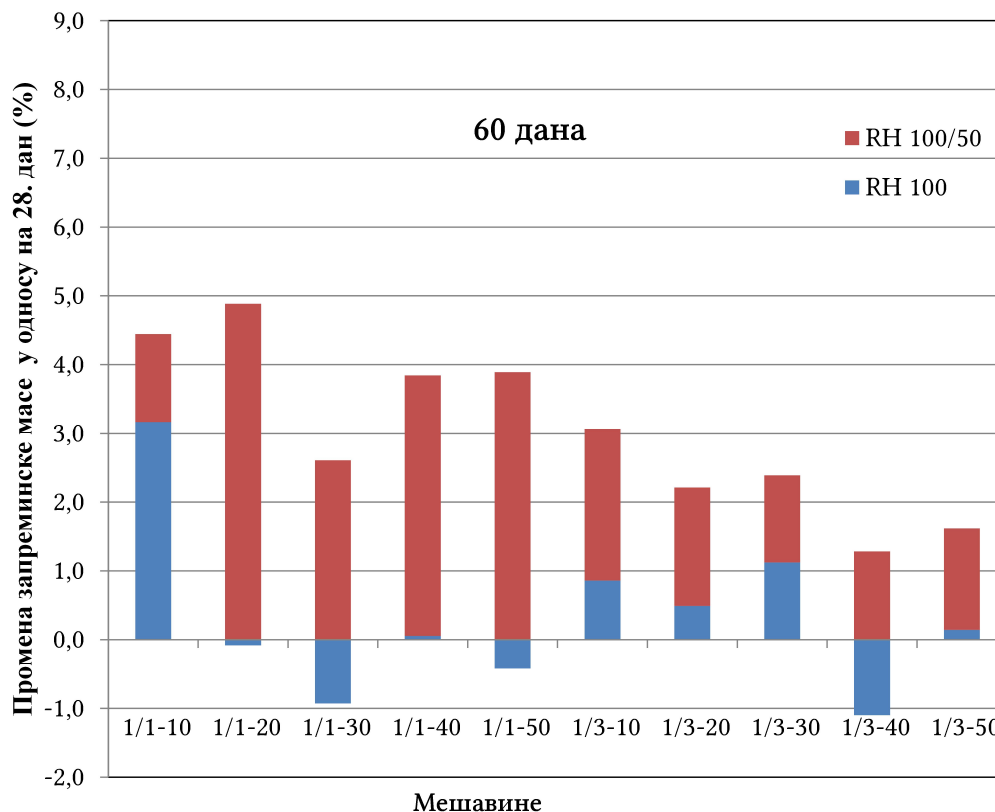
Мешавина	1/1	1/1-10	1/1-20	1/1-30	1/1-40	1/1-50
$\gamma(kg/m^3)$	1469	1384	1328	1336	1339	1349
Мешавина	1/3	1/3-10	1/3-20	1/3-30	1/3-40	1/3-50
$\gamma(kg/m^3)$	1789	1719	1712	1692	1696	1672

При обе старости примећено је да су више вредности запреминских маса (повећање од 1,5% до 5% при старости од 60 дана и од 1% до 7% при старости од 90 дана) забележене код узорка који су неговани у комбинованим условима (RH 100/50), у којима је дошло до развоја процеса карбонатизације. Већи процентуални прираштај вредности запреминске масе примећен је код узорка са мањим процентуалним садржајем зеолита (10% и 20%) код оба типа малтера (за основни и за завршни слој). Код малтера негованих у влажним условима (RH 100) до тренутка испитивања приметне су мање варијације запреминске масе ($\pm 1\%$), уз изузетак мешавине 1/1-10 при старости од 60 дана, где је примећен прираштај вредности запреминске масе од 3%, који се може објаснити једино разликом насталом приликом уграђивања ових узорка.

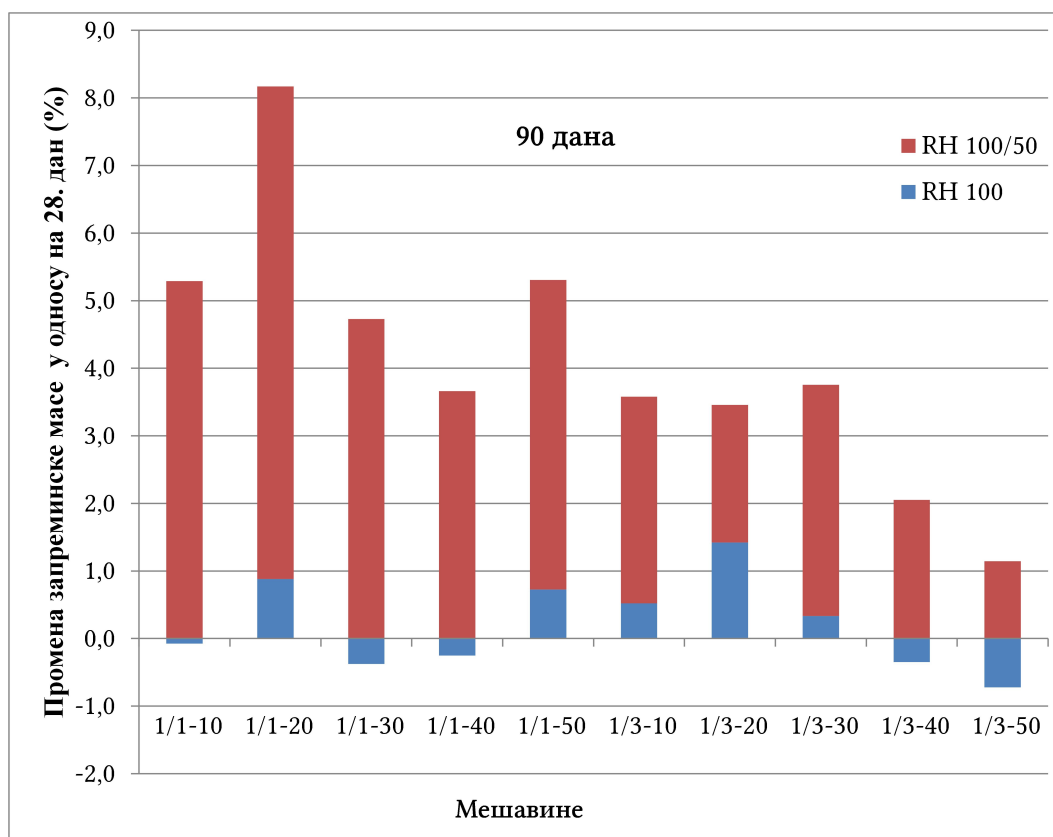
5.2.2 Порозност малтера

Порозност испитиваних малтерских мешавина испитивана кроз одређивање отворене порозности према стандарду EN 1389 (поступак испитивања описан је у поглављу 2.3) при старостима од 28, 60, 90 и 180 дана, као и коришћењем методе живине порозиметрије при старостима од 28 и 90 дана (основе испитивања приказане су у поглављу 2.4).

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

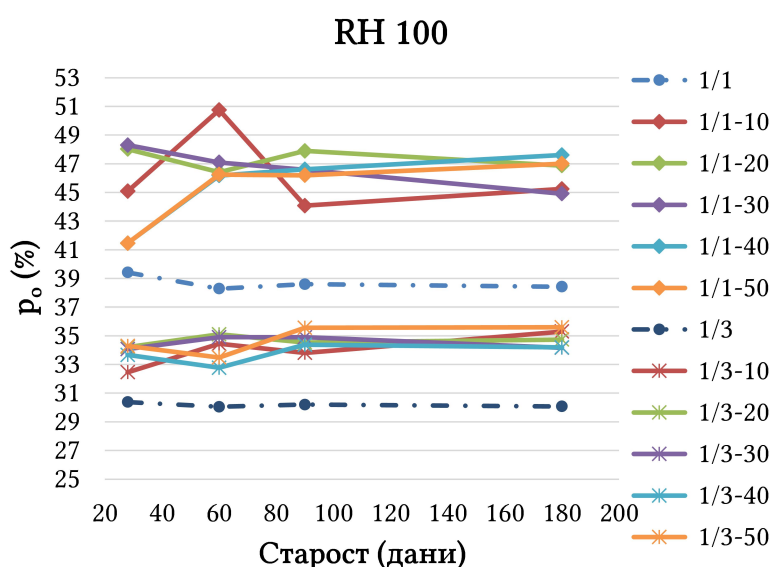


Слика 5.3: Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са зеолитом при старости од 60 дана

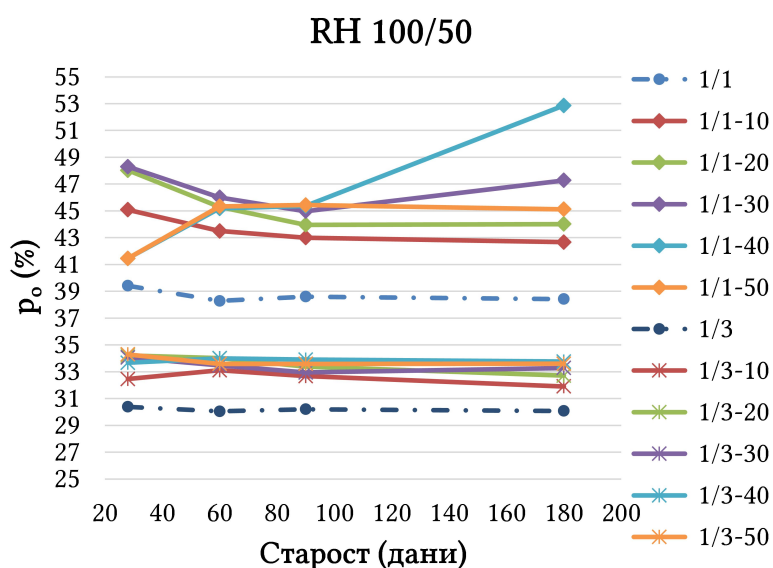


Слика 5.4: Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са зеолитом при старости од 90 дана

Отворена порозност одређивана је уз помоћ десикатора опсега од 7 kPa до атмосферског притиска. Масе узорака мерене су помоћу хидростатичке ваге са податком од 0,1 g. Измерене вредности кретала се у доста уским границама за малтере одређеног слоја, без обзира на старост узорака, начин неге и проценат додатка зеолита. За мешавине за основни слој вредности су се кретале између 30% и 36%, а за мешавине за завршни слој између 38% и 48% уз изузетак мешавине 1/1-10 при старости од 60 дана (неговане при RH100) када је забележена порозност од 50,8% и мешавине 1/1-40 при старости од 180 дана (неговане при RH100/50) када је забележена порозност од 52,8%. Добијени резултати приказани су на слици 5.5. За највећи број мешавина долази до врло малих промена у порозности између старости од 90 и 180 дана. Генерално, ниже вредности порозности остварене су код мешавина негованих у комбинованим условима. Слично као и у случају испитивања запреминске масе у очврслном стању, ово се може објаснити производима реакције карбонатизације који делимично испуњавају поре унутар малтера.



(а) Мешавине неговане у условима RH100



(б) Мешавине неговане у условима RH100/50

Слика 5.5: Отворена порозност мешавина са зеолитом за основни и завршни слој малтера

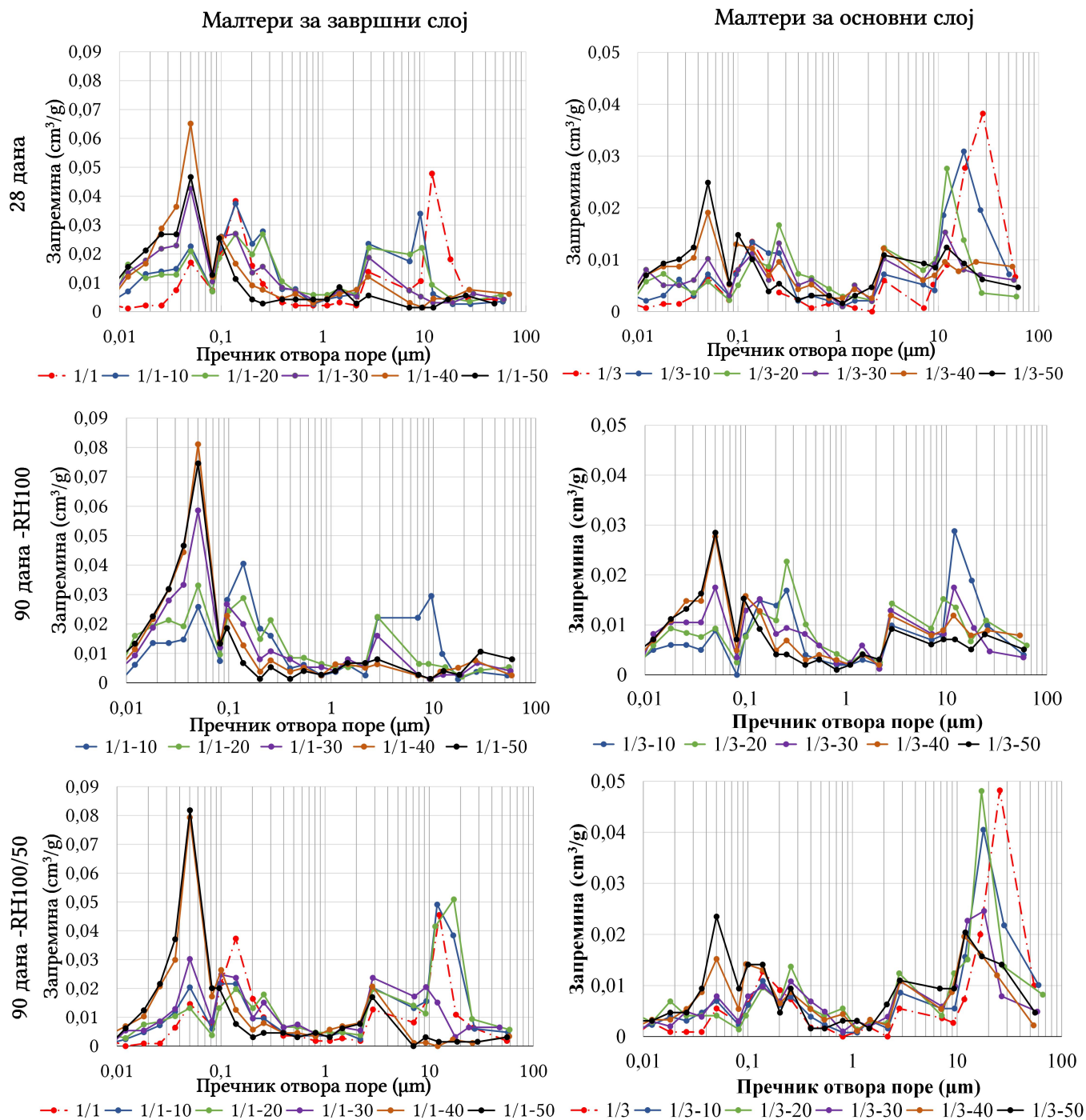
Порозност је у случају оба типа малтера најнижа за референтне мешавине и износи око 30% за мешавину 1/3, и око 39% за мешавину 1/1. Овакав резултат је донекле неочекиван, с обзиром на то да додаток пуцолана обично води ка смањењу порозности. Објашњења ће бити понуђена након приказа целокупних испитивања спроведених на овим малтерским мешавинама.

5.2.3 Живина порозиметрија

Испитивања живином порозиметријом спроведена су у *AdMaS* центру у оквиру Техничког универзитета у Брну. Мерења су вршена на половинама узорака при старостима од 28 и 90 дана. За сваку мешавину узета су по 3 мања узорка који презентују спољашњу и унутрашњу област малтера. Испитивање је вршено на уређају *Micromeritics PoreSizer 9310* који генерише максимални притисак од 207 МПа и може да процени теоријски пречник поре од $0,006\mu\text{m}$. Вредности добијене из три мерења су упросечене пре процене. Радна температура је била $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, што је увек узимано у обзир када се кориговала запреминска маса живе.

Резултати испитивања приказани су на слици 5.6. Две референтне мешавине имале су бимодалну расподелу са најчесталијим радијусом пора од $0,15\mu\text{m}$ и $30\mu\text{m}$ за мешавину 1/3, и $0,15\mu\text{m}$ и $12\mu\text{m}$ за мешавину 1/1. Овакав тип расподеле димензија пора примећен је и од стране других истраживача као карактеристичан за кречне малтере справљане са кречним тестом [2]. Већа вредност пречника обично је повезана са прелазном зоном и прслинама услед скупљања и сушења. На расподелу димензија пора значајно је утицао степен замене креча зеолитом. Код мешавина са већим процентом замене (1/3-40, 1/3-50, 1/1-30, 1/1-40 и 1/1-50) највећи проценат пора имао је пречник величине око $0,05\mu\text{m}$. Велики проценат пора пречника између $0,01\mu\text{m}$ и $0,1\mu\text{m}$, је вероватно последица формирања CSH гела, као производа пуцоланске реакције између зеолита и Ca_2^+ јона. Ова величина пора такође омогућава боље растварање калцијум-хидроксида чиме се повећава његова реактивност, што убрзава процес карбонатизације у овим мешавинама, када су неговане у комбинованим условима. Мешавине са већим садржајем креча (1/3-10, 1/3-20, 1/3-30, 1/1-10, 1/1-20) имале су бимодалну дистрибуцију, слично референтним мешавинама. Иако су код ових мешавина оба пика присутна при обе старости у зависности од начина неге разликује се који пик преовладава при старости од 90 дана. У мешавинама које су неговане константно у влажним условима, преовладава пик око $0,1\mu\text{m}$ за мешавине за завршни слој и око $0,3\mu\text{m}$ за мешавине за основни слој. Међутим, у случају мешавина које су неговане у комбинованим условима преовлађују пикови између $10\mu\text{m}$ и $20\mu\text{m}$, како за мешавине за завршни слој, тако и за мешавине за основни слој. Као и код референтних малтера, ове поре су вероватно повезане са појавом прслина услед сушења и скупљања након промена услова неге.

Користећи методу живине порозиметрије могуће је одредити и медијану пречника пора - d_{me} , као и просечну вредност пречника пора - d_{sr} , затим запреминску - γ и специфичну масу узорка - γ_s , на основу којих је могуће одредити укупну порозност испитиваних узорака - ρ_{MIP} . Ови резултати приказани су у табели 5.5, а израчунате вредности порозности на слици 5.7. Претходни закључци који се тичу преовлађујућих отвора пора у одређеним мешавинама и начинима неге могу се потврдити и кроз сагледавање медијане пречника пора, а донекле, мада у значајно мањој мери кроз сагледавање просечног пречника пора. И према овој методи, као што је то био случај када је запреминска маса одређена на основу мерења масе и димензија узорака, приметно је да су вредности овог параметра веће код мешавина негованих у комбинованим условима у односу на запреминске масе истих мешавина негованих у влажним условима.



Слика 5.6: Распореда величина пора према методи живине порозиметрије

Табела 5.5: Параметри измерени применом методе живине порозиметрије

Мешавина	Старост (дани)	Нега RH	d_{me} (μm)	d_{sr} (μm)	γ (g/cm^3)	γ_s (g/cm^3)
1/1	28	RH50	0,367	0,140	1,555	2,523
1/1	90	RH50	0,378	0,158	1,577	2,510
1/1-10	28	RH100	0,237	0,084	1,381	2,472
1/1-10	90	RH100	0,200	0,086	1,403	2,458
1/1-10	90	RH100/50	3,327	0,128	1,448	2,496
1/1-20	28	RH100	0,252	0,065	1,381	2,461
1/1-20	90	RH100	0,143	0,057	1,367	2,384
1/1-20	90	RH100/50	3,474	0,132	1,410	2,441
1/1-30	28	RH100	0,118	0,053	1,379	2,401
1/1-30	90	RH100	0,079	0,050	1,396	2,463
1/1-30	90	RH100/50	0,288	0,095	1,454	2,427
1/1-40	28	RH100	0,075	0,050	1,402	2,499
1/1-40	90	RH100	0,065	0,044	1,347	2,400
1/1-40	90	RH100/50	0,077	0,058	1,433	2,444
1/1-50	28	RH100	0,066	0,039	1,574	2,681
1/1-50	90	RH100	0,071	0,052	1,427	2,374
1/1-50	90	RH100/50	0,060	0,039	1,362	2,413
1/3	28	RH50	16,052	0,163	1,872	2,616
1/3	90	RH50	16,873	0,164	1,860	2,615
1/3-10	28	RH100	4,661	0,108	1,785	2,626
1/3-10	90	RH100	0,676	0,089	1,734	2,610
1/3-10	90	RH100/50	11,740	0,157	1,783	2,605
1/3-20	28	RH100	0,887	0,100	1,766	2,585
1/3-20	90	RH100	0,423	0,090	1,679	2,574
1/3-20	90	RH100/50	7,874	0,114	1,702	2,585
1/3-30	28	RH100	0,412	0,073	1,800	2,580
1/3-30	90	RH100	0,237	0,064	1,685	2,572
1/3-30	90	RH100/50	3,252	0,135	1,786	2,574
1/3-40	28	RH100	0,240	0,074	1,718	2,541
1/3-40	90	RH100	0,149	0,063	1,639	2,508
1/3-40	90	RH100/50	0,467	0,094	1,745	2,570
1/3-50	28	RH100	0,161	0,062	1,733	2,586
1/3-50	90	RH100	0,096	0,048	1,712	2,547
1/3-50	90	RH100/50	0,375	0,085	1,669	2,550

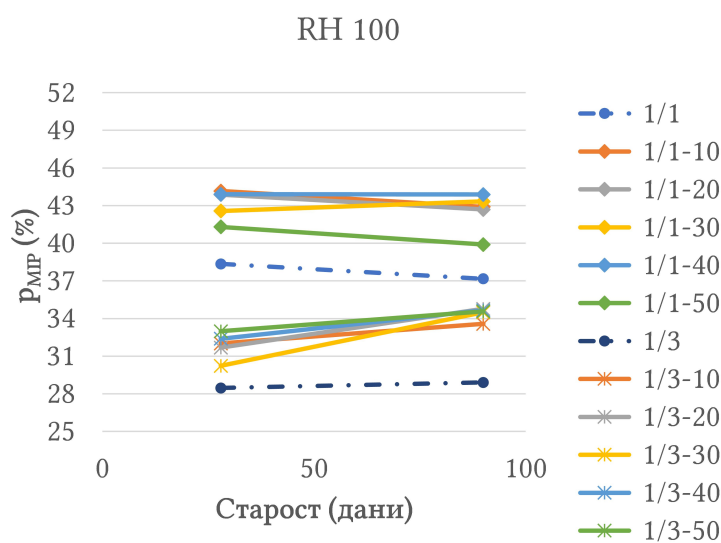
Легенда: d_{me} - медијана пречника пора, d_{sr} - средња вредност пречника пора, γ - запреминска маса, γ_s - специфична маса.

Медијана пречника пора малтера за завршни слој кретала се између 0,065 и 0,02 μm за RH 100, и између 0,060 и 3,327 μm за RH 100/50 при старости од 90 дана. За референтну мешавину 1/1 при овој старости измерена је вредност 0,378 μm . Може се приметити да се малтери 1/1-10 и 1/1-20 издвајају према величини пречника пора, чија је медијана око 10 пута већа код узорака негованих у комбинованим условима. Измерене вредности код ових мешавина превазилазе и вредности измерене за референтну мешавину за овај тип малтера. Ова разлика у структури доводи до разлика у другим физичким и механичким својствима ова два малтера, приказаних у наредним поглављима.

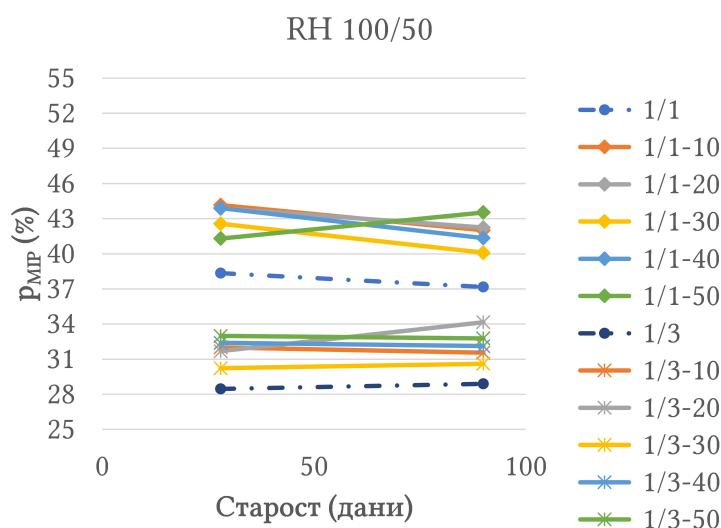
5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

Код мешавина за основни слој, издвајају се малтери 1/3-40 и 1/3-50 који се према величини радијуса пора приближавају вредностима измереним код малтера за завршни слој. Ипак, и код малтера 1/3-10, 1/3-20 и 1/3-30 приметно је смањење медијане радијуса пора у односу на референтни малтер 1/3, али ово смањење није тако изражено, као у случају прва два поменута малтера. Медијана пречника пора малтера за основни слој кретала се између 0,096 и 0,676 μm за RH 100, и између 0,375 и 11,740 μm за RH 100/50 при старости од 90 дана. За референтну мешавину 1/3 при овој старости измерена је вредност 16,873 μm .

Израчунате вредности укупне порозности, добијене на основу параметара измерених методом живине порозиметрије, могу се упоредити са вредностима добијеним у поглављу 5.2.2. Слично као и у претходно приказаној методи, укупна порозност се не мења много са порастом додатка зеолита за оба типа малтерских мешавина. Међутим, вредности приказане на слици 5.7 ниже су од вредности приказаних на слици 5.5 за малтере за завршни слој.



(а) Мешавине неговане у условима RH100



(б) Мешавине неговане у условима RH100/50

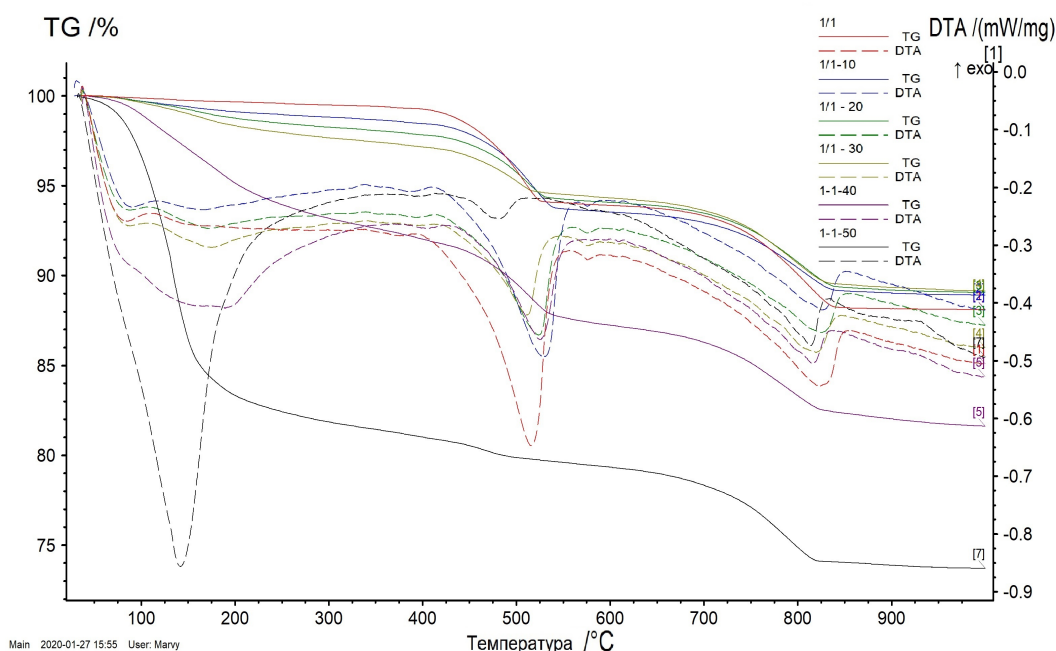
Слика 5.7: Укупна порозност мешавина са зеолитом за основни и завршни слој малтера према методи живине порозиметрије

Иако су ове разлике донекле неочекиване, могу се објаснити недостацима обе примењене методе. У случају методе живине порозиметрије, ограничења су повезана са максималним притиском који се може постићи инструментом, као и могућношћу оштећења деликатне структуре материјала са ниским вредностима чврстоћа, какви су кречни малтери. У случају мерења порозности коришћењем засићења узорака водом у вакууму, може доћи до реакције између воде и везивног камена, што може довести до промена у структури пора испитиваног узорка. Ова ограничења су израженија при мерењу запремина пора са нижим величинама пречника, што је управо случај код малтера за завршни слој са вишим садржајем зеолита.

5.2.4 Термогравиметријска и диференцијална термогравиметријска анализа

Испитивања термогравиметријском анализом спроведена су у *AdMaS* центру у оквиру Техничког универзитета у Брну. При старостима од 28 и 90 дана по три комада малтера дебљине 1 cm узета су из сваког узорка, тако да презентују и спољашњи и унутрашњи део попречног пресека. Комади од једног узорка су затим заједно млевени у млину са куглицама, током 3 минута, а затим је прах просејаван кроз сито отвора 0,125 mm, да би се минимизовао садржај песка у анализираном узорку. *TG/DTA* тест је спроведен у температурном опсегу од 40°C до 1000°C, при брзини загревања од 10°C/min у азотној атмосфери. Маса анализираног узорка је износила 300 mg. *TG* и *DTA* криве су забележене на *STA 2500 Regulus* термогравиметру произвођача *NETZSCH GmbH & Co. Holding KG*, а резултати су обрађивани коришћењем *Proteus* софтвера, верзија 6.1.0.

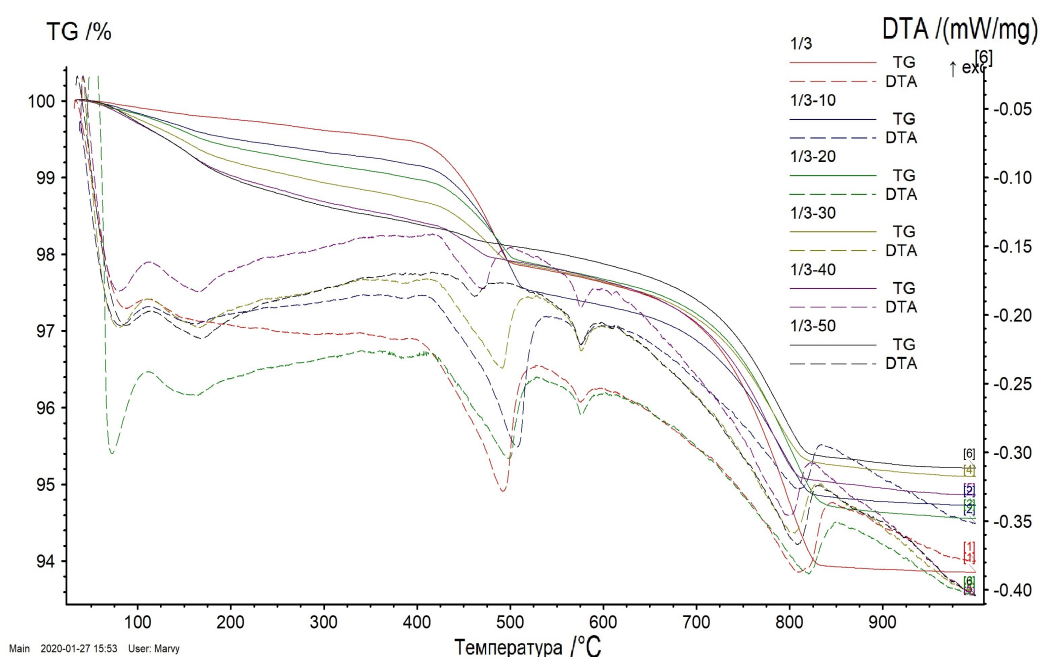
Резултати *TG/DTA* анализе, при старости од 28 дана за мешавине за завршни слој, приказани су на слици 5.8, а за основни слој на слици 5.9.



Слика 5.8: Резултати *TG/DTA* анализе мешавина за завршни слој при старости од 28 дана [15]

Код оба типа мешавина у првој широј регији приметна су два пика. Један већи пик приметан је на око 95°C и други слабији на око 175°C. Оба пика упућују на ослобађање воде из малтера, при чему је први (температуре блиске 100°C) обично везан за ослобађање физички везане

воде. Други пик у области између 125°C и 250°C односи се на воду апсорбовану на површини зеолита у присуству калцијум-хидроксида, С-S-H и С-A-H фазе и воду из зеолитских пора [110].



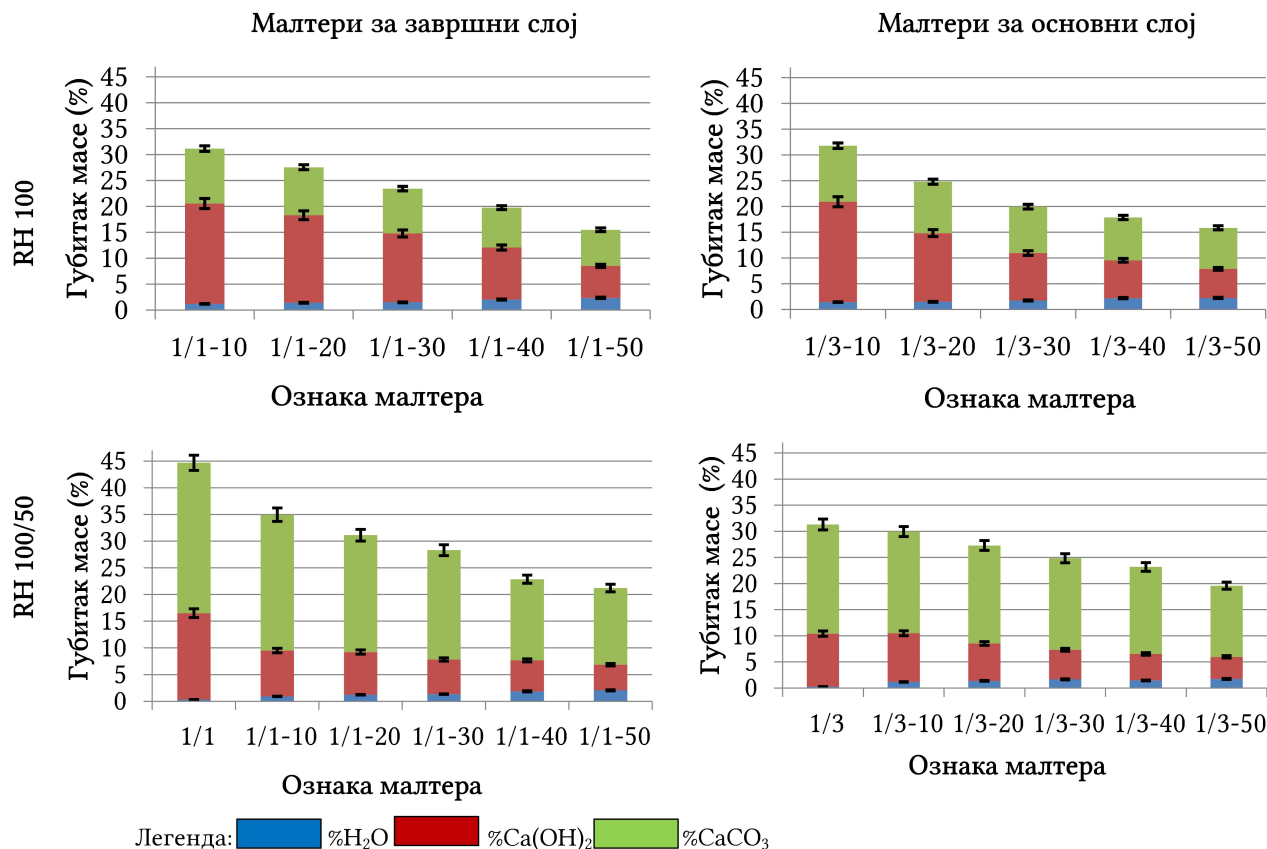
Слика 5.9: Резултати TG/DTA анализе мешавина за основни слој при старости од 28 дана [15]

Код референтних мешавина 1/3 и 1/1 није примећен губитак масе у овом температурном опсегу. Код мешавина 1/1-50 и 1/1-40 приметни су израженији пикови на 100°C и 200°C , што је највероватније последица грешке приликом сушења ових узорака, тј. узорци вероватно нису били осушени до константне масе приликом испитивања, као што је то био случај са свим осталим узорцима.

Између 450°C и 500°C приметни су пикови у свим мешавинама, при чему су најизраженији у мешавинама са највећим процентом креча (референтне мешавине), а најмање изражени код мешавина са највећим процентом зеолита (мешавине 1/3-50 и 1/1-50). На овој температури долази до разградње калцијум-хидроксида, па су овакви резултати очекивани. На температури од 573°C у свим мешавинама јавља се ендотермни пик који се приписује реверзибилној инверзији α - кварца у β - кварц у агрегату. Овај пик је израженији код мешавина за основни слој због већег процента агрегата у овим мешавинама. Пик око 800°C карактеристичан је за декомпозицију калцијум-карбоната присутног у свим испитиваним мешавинама.

На слици 5.10 приказани су квантитативни резултати TG/DTA анализе при старости од 90 дана, са израчунатим стандардним девијацијама. Термогравиметријске криве изабраних малтера (1/1-20, 1/1-50, 1/3-20 и 1/3-50) при овој старости дате су у прилогу В. На основу смањења процентуалног губитка масе у опсегу од 100°C до 200°C у случају мешавина негованих у комбинованим условима у односу на мешавине неговане у влажним условима, може се претпоставити да приликом промене начина неге долази до декомпозиције хидратисаних фаза, а не само до карбонатизације неизреагованог калцијум-хидроксида. Процент ослобођене воде је виши од 10% до 30% код мешавина негованих у влажним условима у односу на оне неговане у комбинованим условима. Ово је посебно изражено код мешавина за унутрашњи слој са већим садржајем зеолита. Такође, садржај калцијум-хидроксида је умањен код мешавина негованих у комбинованим условима, што је последица више фактора. До смањења долази како услед делимичне замене креча зеолитом приликом справљања

мешавина, тако и његовим учшећем у пуцоланској реакцији и реакцији карбонатизације. Садржај калцијум-карбоната је очекивано већи код мешавина негованих у комбинованим условима, што је последица процеса карбонатизације који се интензивније одвија у овим мешавинама. Такође, одређена количина калцијум-карбоната формира се током самог испитивања због декомпозиције калцијум-монокарбоалуминат хидрата ($C_4A\hat{C}H_{11}$). На жалост, није могуће одвојити ову количину од количине калцијум-карбоната насталог природним путем у процесу карбонатизације.



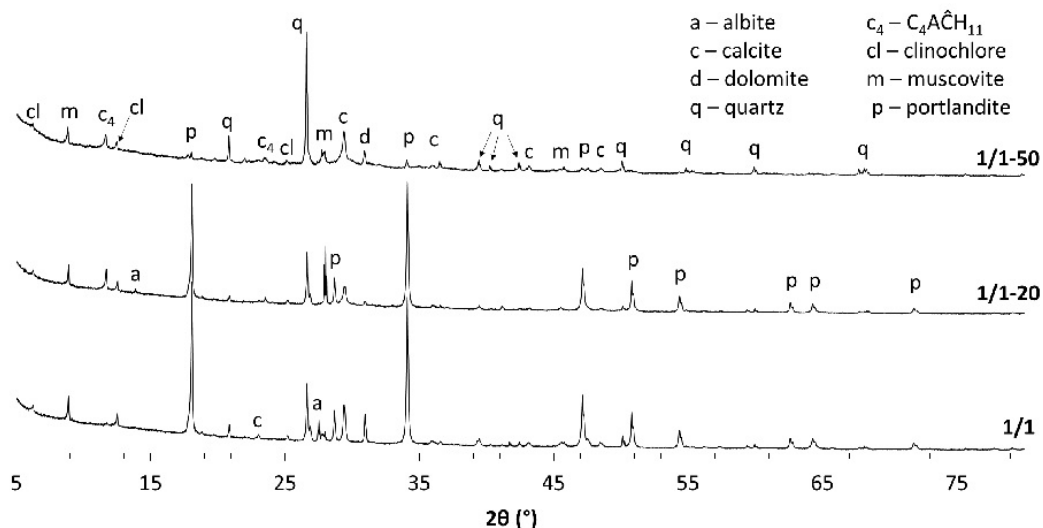
Слика 5.10: Резултати TG/DТА анализе мешавина за основни слој при старости од 90 дана

5.2.5 Дифракција X - зрака

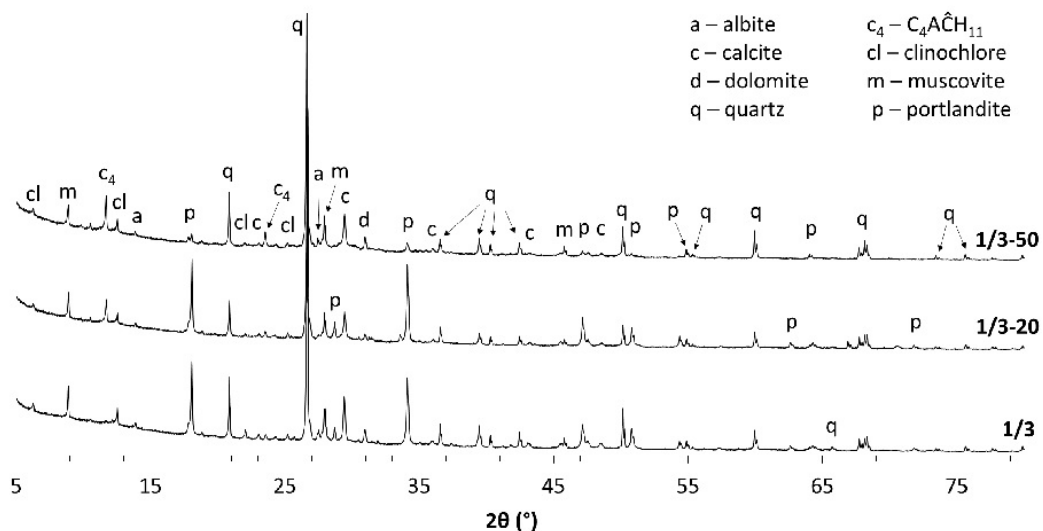
Испитивања дифракцијом X зрака, спроведена су, као и претходно описана испитивања у *AdMaS* центру у оквиру Техничког универзитета у Брну. Опрема коришћена за испитивање описана је у поглављу 4.2.2. Припрема узорак који су испитивани у прашкастом стању је извршена на исти начин као за испитивање термогравиметријском анализом (поглавље 5.2.4). Испитивање је вршено на изабраним мешавинама 1/1, 1/1-20, 1/1-50, 1/3, 1/3-20 и 1/3-50 при старостима од 28 и 90 дана. Резултати испитивања приказани су на сликама 5.11 - 5.14.

Према приказаним резултатима при старости од 28 дана све испитиване мешавине још увек садрже одређену количину портландита (калцијум-хидроксида), која је мање изражена код мешавина 1/1-50 и 1/3-50. Дифракционе линије клиноптилолита нису биле присутне у дифрактограмима свих мешавина. Може се закључити да је кристални клиноптилолит изреаговао током 28 дана, у аморфне калцијум-силикате и алуминате хидрате, потврђујући лакоћу интеракције између зеолита и креча. Реактивност кристаластих фаза природног зеолита са кречом истакнута је и од стране других истраживача [86, 104, 125].

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



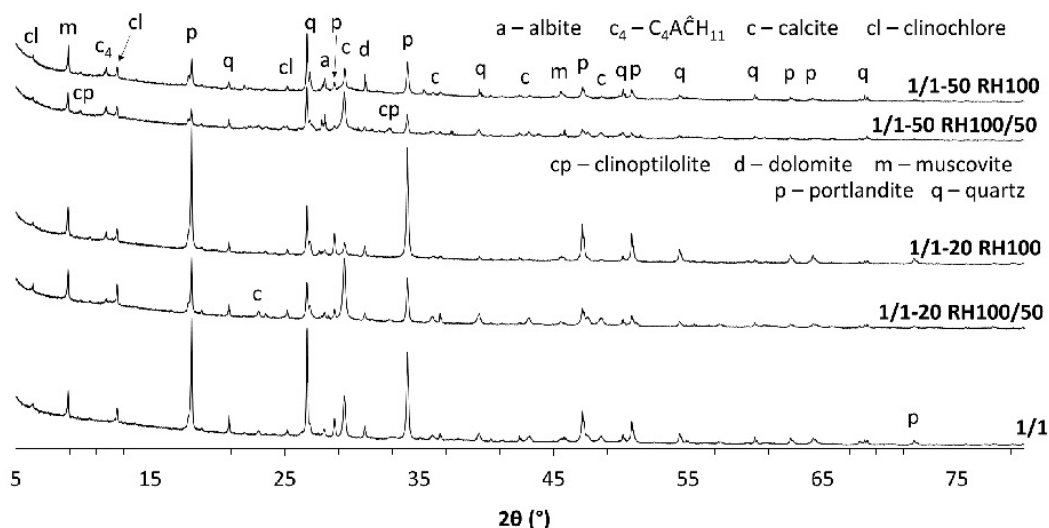
Слика 5.11: Дифрактограми за мешавине за завршни слој при старости од 28 дана



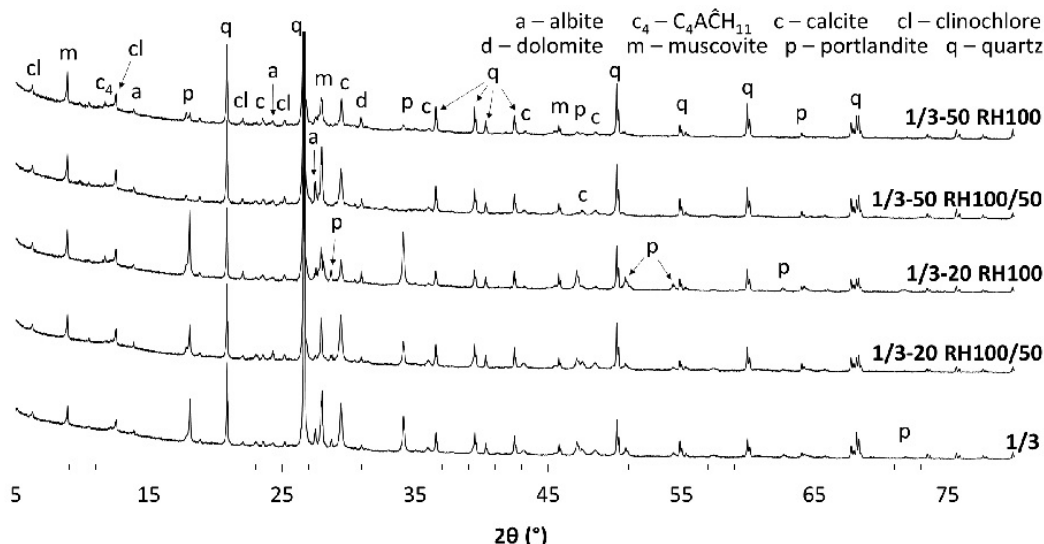
Слика 5.12: Дифрактограми за мешавине за основни слој при старости од 28 дана

Резултати такође приказују присуство калцијум-монокарбоалуминат хидрата $C_4\hat{A}H_{11}$ у узорцима мешавина са зеолитом. Карбоалуминати су уобичајени производ реакције између кречњака и млевених цемената. Они се обично могу регистровати већ при старости од 3 дана и њихова количина се повећава и након 28 дана хидратације [25]. Такође је показано да је ово први производ реакције између натријумом обogaћених зеолита и креча [71].

Након 90 дана још увек постоје неизреаговане количине портландита у свим узорцима. Међутим, ова количина је врло мала у мешавини 1/3-50. Мешавина 1/1-50 садржала је већу количину зеолита, а самим тим и његових аморфних фаза, што доводи до нижих интензитета дифракционих линија код ових мешавина. У свим мешавинама видљиве су кристаласте фазе које воде порекло од агрегата (кварц, мусковит, клинохлор и албит).



Слика 5.13: Дифрактограми за мешавине за завршни слој при старости од 90 дана



Слика 5.14: Дифрактограми за мешавине за основни слој при старости од 90 дана

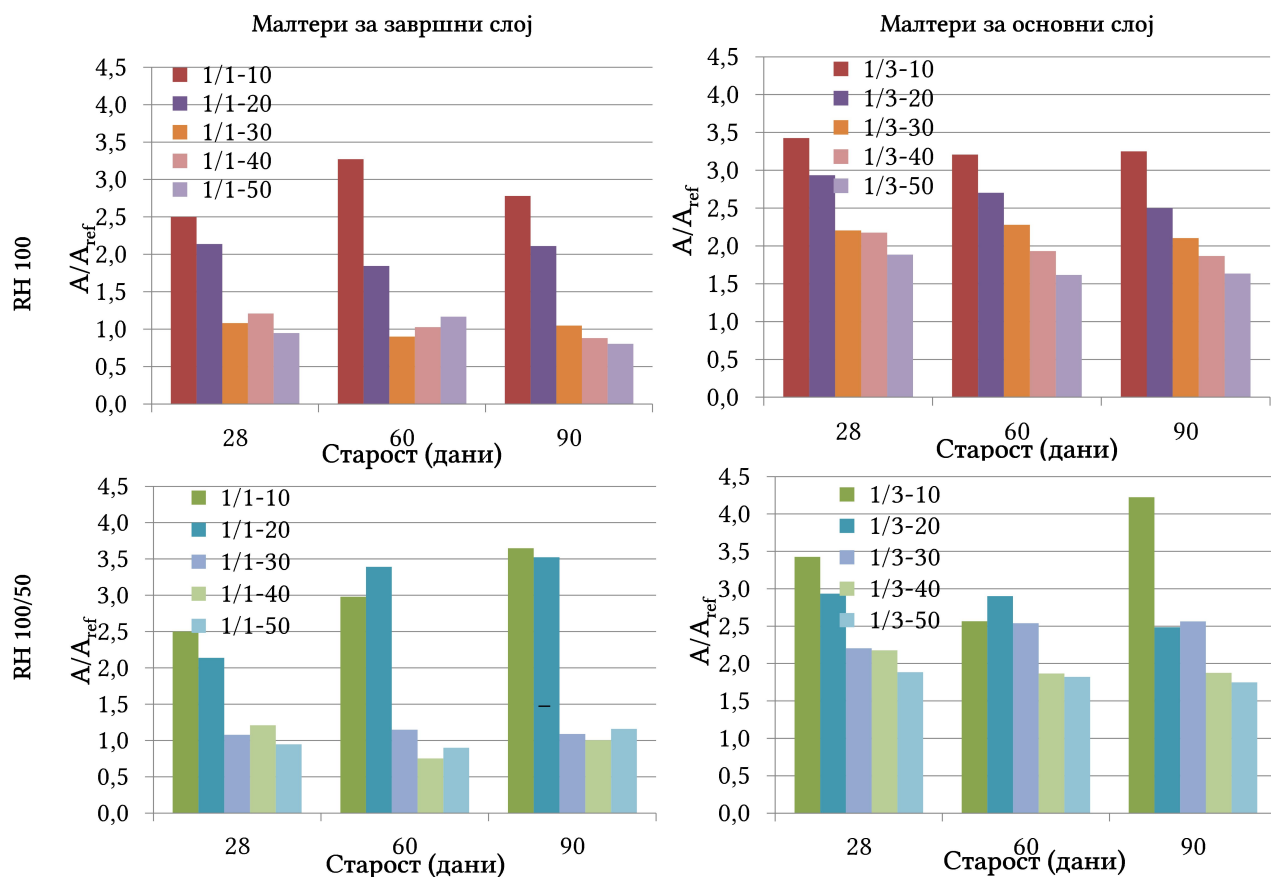
5.2.6 Хидрофизичка својства

Приликом испитивања понашања мешавина у контакту са водом коришћена је вага произвођача "Kern" са податком од 0,1 g. Испитивања су вршена при старостима од 28, 60, 90 и 180 дана. Након што су два призматична узорка поломљена на средини, три на овај начин добијене половине су коришћене за испитивања коефицијента капиларног упијања, упијања воде и индекса сушења, на основу којих је рачуната просечна вредност. Четврта половина је коришћена за одређивање отворене порозности (поглавље 5.2.2).

Испитивање је спроведено на начин описан у делу 2.13. У табели 5.6 приказани су коефицијенти капиларног упијања и коначне вредности упијања воде еталонских мешавина. Ове вредности су затим коришћене као референтне са ознаком A_{ref} за коефицијент капиларног упијања и U_{ref} за упијање у односу на које су за сваки слој рачунати односи A/A_{ref} и U/U_{ref} приказани на сликама 5.15 и 5.17.

Табела 5.6: Коефицијент капиларног упијања и упијање воде референтних мешавина

Мешавина	$A(kg/(m^2\sqrt{min}))$				U(%)			
	28	60	90	180	28	60	90	180
1/1	2,22	2,24	2,09	2,20	20,2	20,6	19,4	18,9
1/3	2,07	1,98	2,00	1,90	11,0	11,4	11,3	11,0

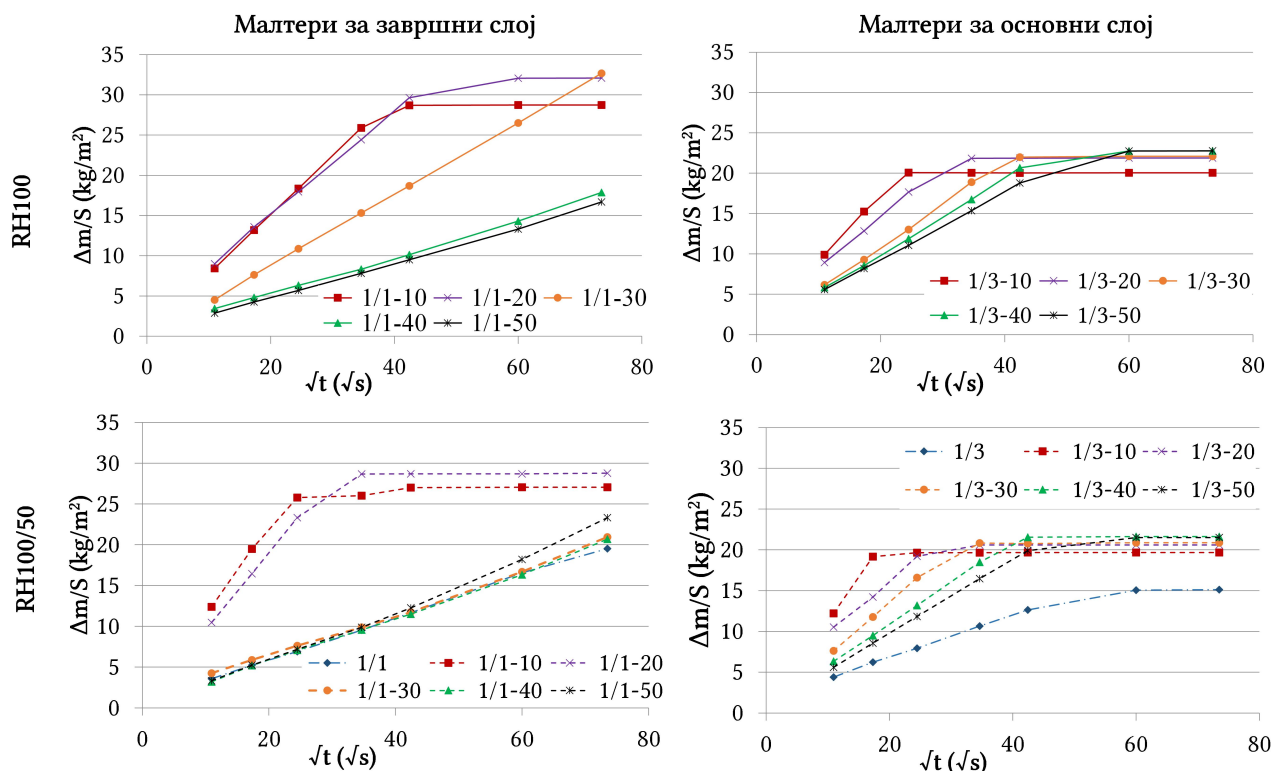


Слика 5.15: Поређење коефицијента капиларног упијања малтера са зеолитом у односу на референте малтере

Коефицијент капиларног упијања врло се мало мењао кроз време код оба типа референтних мешавина, док је код коначних вредности упијања приметан благи пад кроз време (између вредности измерених при старостима од 28 и 180 дана). Ови резултати у сагласности су са мерењима отворене порозности и резултатима добијеним методом живине порозиметрије. Када се ове вредности пореде са вредностима измереним за мешавине са делимичном заменом креча зеолитом могу се издвојити две групе резултата за оба типа малтера. Прву групу чине мешавине са мањим процентом замене креча зеолитом (10% и 20%). Код ових мешавина су коефицијенти капиларног упијања изразито високи при свим старостима. Вредности су од 1,7 до 3,4 пута веће од референтних мешавина за узорке неговане у влажним условима и од 2,5 до 3,6 пута већи за узорке неговане у комбинованим условима.

Мешавине са већим процентом замене креча од 30%, а посебно 40% и 50%, показују ниже вредности коефицијената капиларног упијања при свим старостима, при чему начин неге врло мало утиче на промену ових вредности. Код мешавина за завршни слој, коефицијент капиларног упијања износи између 0,8 и 1,2 од референтне вредности, дакле вредности измерене на овим узорцима блиске су вредностима измереним на референтним узорцима. Код мешавина за основни слој ови односи су већи и крећу се између 1,6 и 2,2 (осим у

случају мешавине 1/3-30 код које овај однос достиже и вредност 2,5). Код коначних вредности упијања воде разлике између мешавина нису велике. Криве упијања испитиваних малтерских мешавина при старости од 90 дана приказане су на слици 5.16.

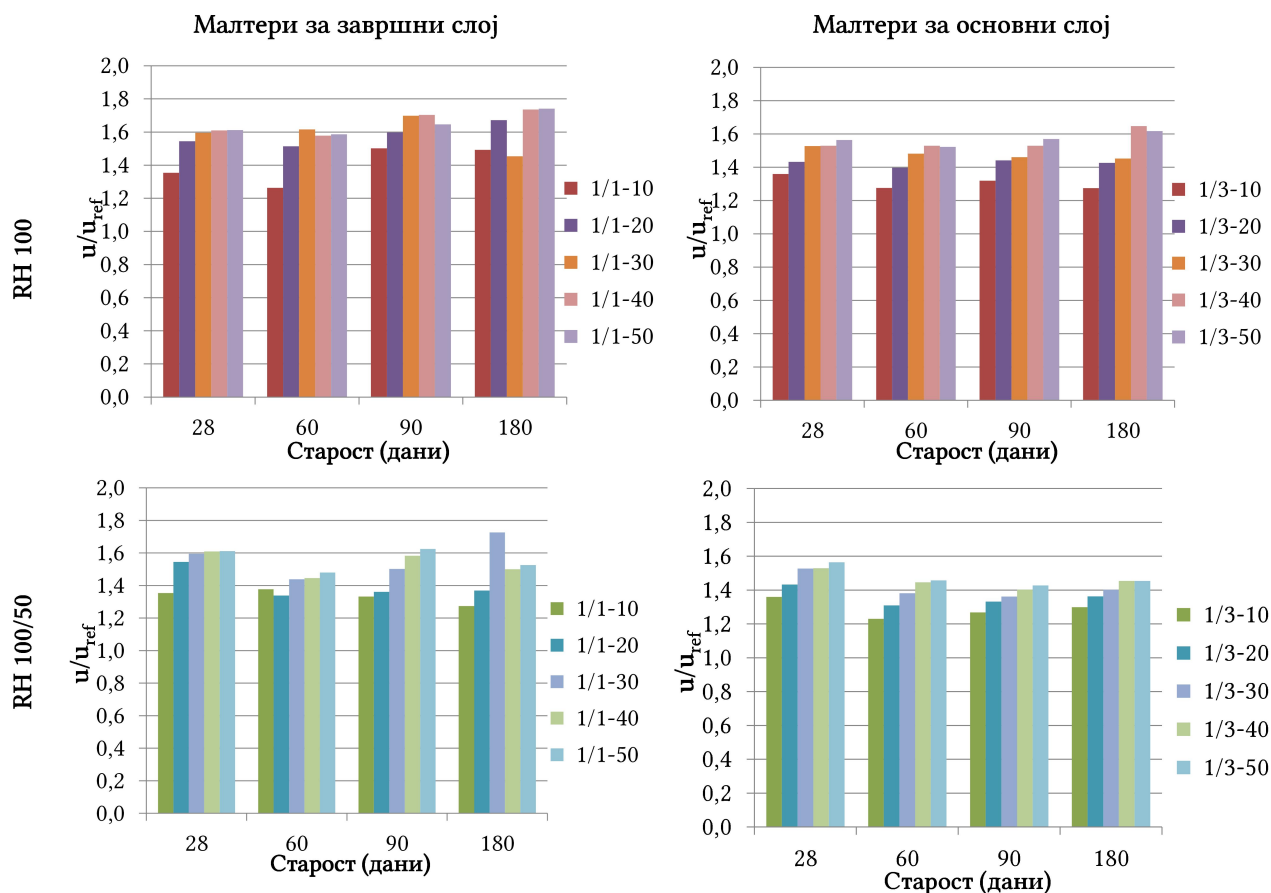


Слика 5.16: Криве упијања малтера са зеолитом при старости од 90 дана

Односи измерених упијања воде кретали су се између 1,25 и 1,75 код мешавина за завршни слој и између 1,25 и 1,65 за основни слој. При свим старостима приметан је благи тренд пораста вредности упијања са повећањем процента учешћа зеолита у мешавини. Такође, постоји благи тренд пораста вредности упијања са повећањем старости код узорка негованих у влажним условима, док је код узорка негованих у комбинованим условима приметан благи пад вредности са порастом старости код мешавина за основни слој. Код мешавина за завршни слој, које су неговане у комбинованим условима, долази до пада вредности упијања између старости од 28 и 60 дана, али је затим опет приметан благи раст (за око 5%) до старости од 90 дана за мешавине са већим процентом зеолита (од 30% до 50%).

Приказани резултати за коефицијент капиларног упијања и упијања воде у сагласности су са резултатима испитивања отворене порозности и расподеле димензија пора. Референтне мешавине са својом карактеристичном бимодалном расподелом пора, прво упијају воду преко крупнијих пора, а затим кроз поре мањег пречника у којима је капиларни притисак већи. Из овог разлога, чисто кречни малтери справљени са кречним тестом имају обично ниже вредности коефицијента капиларног упијања. Узорци неговани у влажним условима услед развоја пуцоланске реакције, имају порни систем који садржи поре ситнијих пречника у односу на референтне мешавине. Поред ових врло финих пора, узорци са нижим процентом замене креча зеолитом, поседују и крупније поре у опсегу између $10 \mu m$ и $20 \mu m$. Оваква комбинација величина димензија пора доводи до повећања вредности коефицијента капиларног упијања код ових мешавина. Мешавине са већим процентом зеолита, неговане у влажним условима, у највећем проценту развијају само поре ситнијих пречника (димензија око $0,05 \mu m$). При оваквој расподели пора, иако се код отвора мањих димензија развијају веће вредности капиларног притиска, нема довољног броја пора крупнијих пречника у којима

би се за краће време могла акумулирати већа количина воде. Из тог разлога ове мешавине имају ниже вредности коефицијента капиларног упијања у односу на мешавине 1/1-10, 1/1-20, 1/3-10 и 1/3-20.

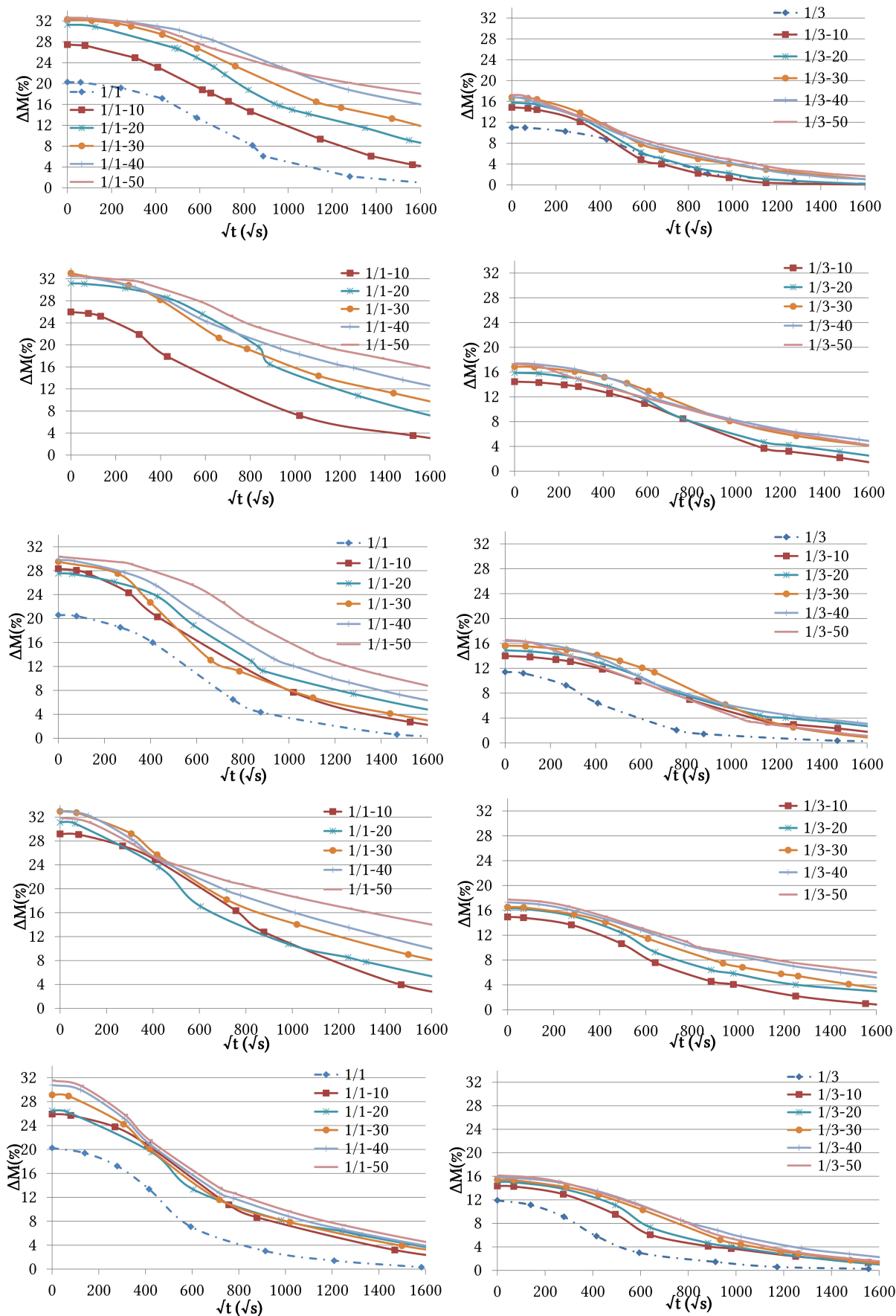


Слика 5.17: Поређење упијања воде малтера са зеолитом у односу на референтне малтере

С обзиром на то да промене у условима неге код мешавина са већим процентом зеолита не доводе до значајних промена у расподели димензија пора, код ових мешавина не долази до промена у вредностима коефицијента капиларног упијања. Нешто је другачији случај са мешавинама где преовладава креч као везиво. Приликом промене услова неге почиње да се развија процес карбонатизације услед кога долази до попуњавања дела пора калцијум-карбонатом, што је видљиво у смањењу укупне вредности упијања и отворене порозности код ових мешавина. Истовремено услед процеса сушења и скупљања појављује се већи број пора крупнијих пречника које преузимају примат у односу на ситније поре, што доводи до повећања коефицијента капиларног упијања код ових мешавина.

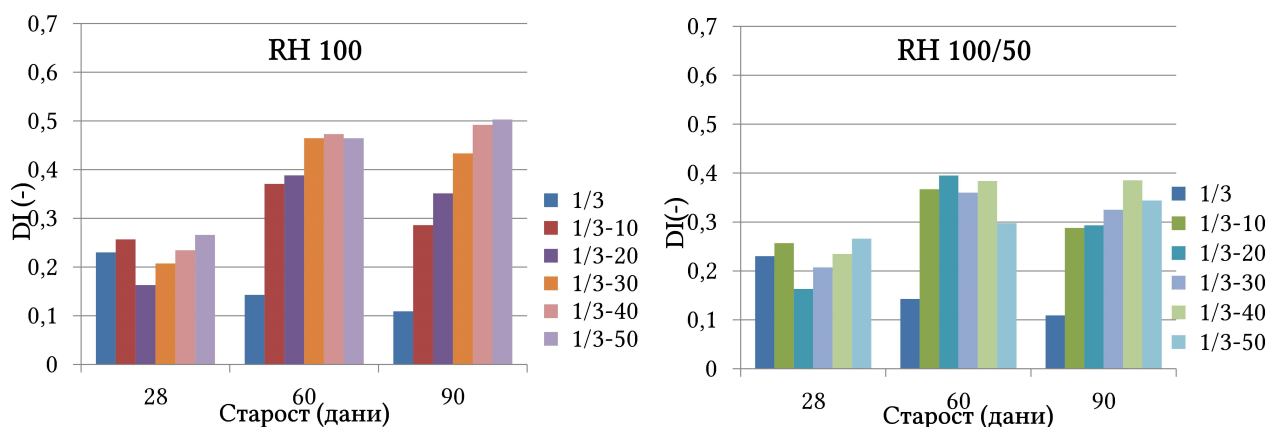
Сушење је код свих мешавина испитивано при старостима од 28, 60 и 90 дана на истим узорцима коришћеним за испитивање коефицијента капиларног упијања воде. Након засићења ових узорака, они су премазивани парафином са једне стране (површине 4×4 cm), и затим спуштани на њу. Током наредних месец дана мерене су масе узорака у одређеним временским интервалима. На слици 5.18 приказане су криве сушења малтера при различитим старостима и условима неге. С обзиром на то да су све мешавине са зеолитом на почетку опита сушења имале процентуално већу количину воде у себи у односу на референтне мешавине, било је очекивано да се референтне мешавине осуше за краћи временски период. То је био случај код мешавина за завршни слој, као и код мешавина за основни слој, осим мешавине 1/3-10 која је достигла константну масу десет дана пре мешавине 1/3, при старости од 28 дана.

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



Слика 5.18: Криве сушења за период од 30 дана малтера са зеолитом за завршни и основни слој

Време потребно за сушење референтних мешавина скраћивало се са повећањем старости па је за старост од 90 дана износило 30 дана за мешавину 1/1 и 17 дана за мешавину 1/3. Мешавине за завршни слој које су садржале зеолит нису достигле константу масу током првих месец дана сушења. Количина заостале воде у узорцима пратила је процентуални садржај зеолита, тј. смањивала се од мешавине 1/1-50 до мешавине 1/1-10. Код мешавина за основни слој при нижим старостима веће су разлике између понашања мешавина са мањим садржајем зеолита (1/3-10 и 1/3-20), које се брже суше од мешавина са већим садржајем зеолита (1/3-30, 1/3-40 и 1/3-50). При старости од 90 дана ове разлике се повећавају за узорке неговане у влажним условима, а скоро потпуно нестају код узорака негованих у комбинованим условима.



Слика 5.19: Индекс сушења малтера за основни слој са зеолитом

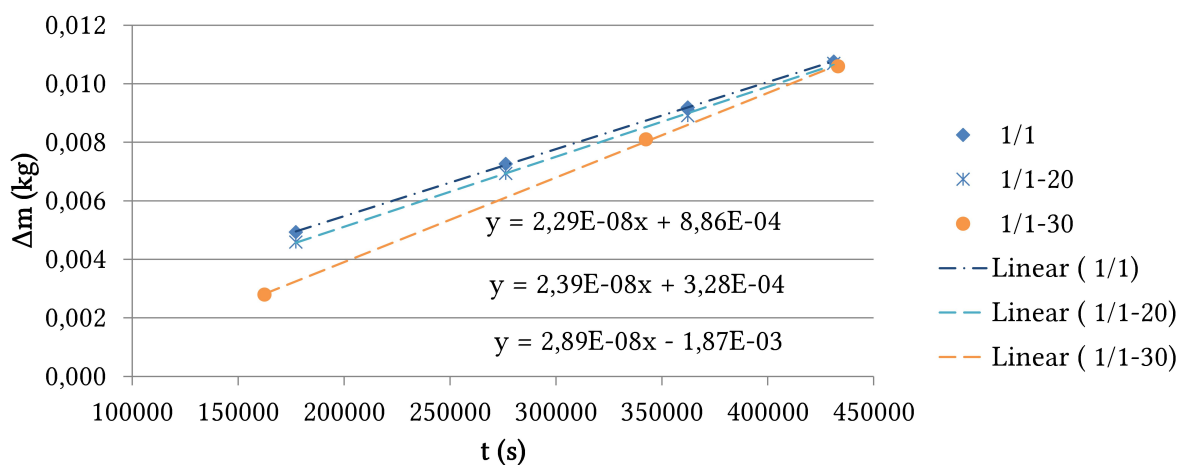
На слици 5.19 приказане су израчунате вредности индекса сушења малтера за основни слој као што је то објашњено у поглављу 2.13. Функција $W(t)$ одређена је методом најмањих квадрата на основу измерених вредности процентуалног садржаја воде у узорку у односу на масу сувог узорка у различитим временским интервалима. Криве су описане полиномом четвртог реда. Веће вредности индекса сушења неке мешавине говоре о споријем сушењу узорака који су од ње направљени. Индекс сушења референтне мешавине смањује се са повећањем старости. Код мешавина за основни слој, због присуства крупнијег агрегата и мањег процента учешћа везива у мешавини, разлике између вредности индекса сушења при различитим условима неге узорака су мање изражене. При старостима од 28 и 60 дана процес очвршћавања ових узорака још увек није завршен па се не може приметити јасан тренд у вредностима индекса сушења код мешавина са различитим процентом додатка зеолита. При старости од 90 дана, нарочито када су узорци неговани у влажној средини, приметно је да се са повећањем процента зеолита повећава и вредност индекса сушења. Овакав резултат је и очекиван када се узме у обзир расподела величина пора и измерене вредности коефицијента капиларног упијања ових мешавина при наведеној старости.

Испитивање паропропустљивости изведено је према SRPS EN 1015-19, коришћењем методе мокре посуде. За потребе овог испитивања направљен је по 1 узорак облика цилиндра пречника 15 cm, висине 2 cm. Испитиване су следеће малтерске мешавине: 1/3, 1/3-40, 1/3-50, 1/1, 1/1-20, 1/1-30. Узорци су неговани на исти начин као и призматични узорци RH 100 до старости од 90 дана, а затим осушени до константне масе. Засићен раствор KNO_3 сипан је на дно посуда специјално направљених за ово испитивање до висине од 10 mm. Узорци су затим постављани изнад површине раствора, док је шупљина између обода узорка и зида посуде испуњена силиконом (слика 5.20). Затим је измерена маса оваквог система, након чега су овако припремљени узорци смештени у клима-комору у којој је температура подешена на 20°C, а релативна влажност на 50%.



Слика 5.20: Изглед узорка и посуде припремљених за испитивање паропропустљивости

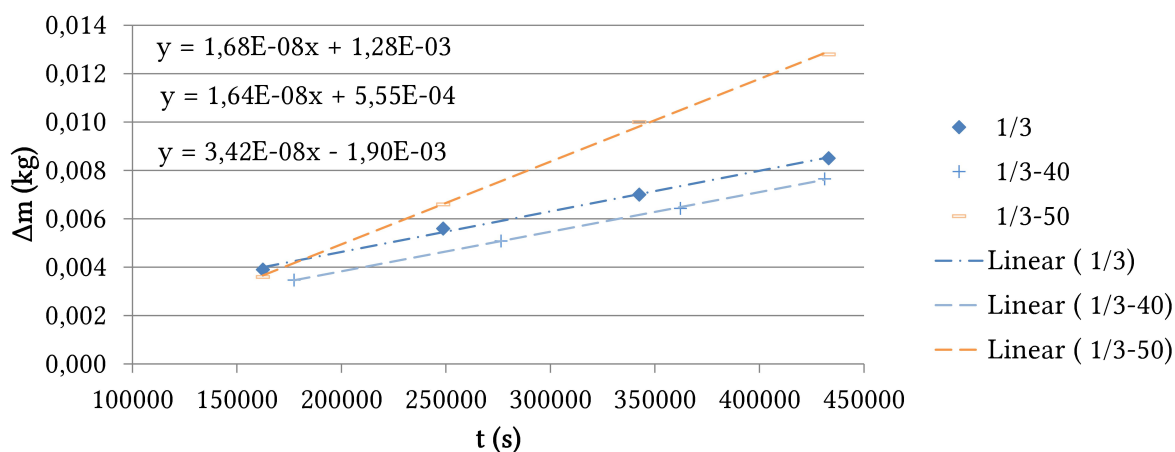
С обзиром на то да се изнад површине zasiћеног раствора KNO_3 на температури од $20^\circ C$ одржава релативна влажност ваздуха од 93,2%, током времена долази до постепеног испаравања воде из посуде кроз испитивани узорак. Праћење промене масе система вршено је сваких 24 часа, на ваги са податком од 0,1 g. Испитивање је вршено током 5 дана, тј. све док није било могуће одредити нагиб криве на дијаграму промене масе система у зависности од промене времена. Резултати испитивања приказани су на сликама 5.21 и 5.22, док су израчунате вредности паропропустљивости за испитиване мешавина приказане на слици 5.23. Коефицијенти корелације за све узорке су били врло блиски јединици.



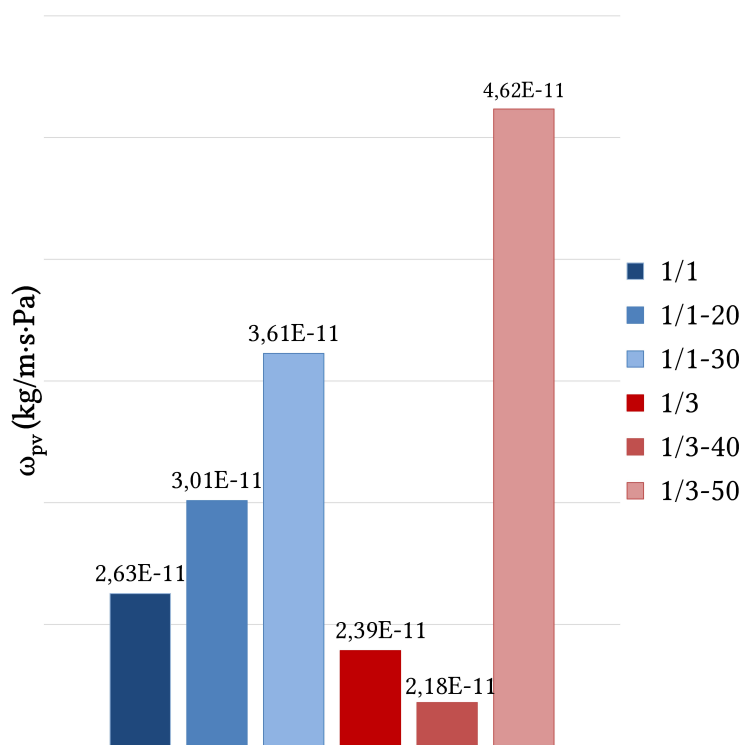
Слика 5.21: Резултати мерења промене масе при испитивању паропропустљивости мешавина за завршни слој

Приказани резултати показују да додаток зеолита повећава паропропустљивост код мешавина за завршни слој. Код мешавина за основни слој резултати нису једнозначни. Мешавина 1/3-50 показује 1,93 пута више вредности паропропустљивости од референтне мешавине 1/3, али су за мешавину 1/3-40 забележене вредности мање од референтних (однос је био 0,91). Вредности паропропустљивости мешавина за завршни слој су веће од вредности измерених код изабраних мешавина за основни слој (осим у случају мешавине 1/3-50). Овакво понашање одговара препорукама за систем малтера за малтерисање по коме би спољашњи слојеви требало да имају већу паропропустљивост од унутрашњих.

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



Слика 5.22: Резултати мерења промене масе при испитивању паропропустљивости мешавина за основни слој



Слика 5.23: Паропропустљивост испитиваних малтерских мешавина са додатком зеолита

5.2.7 Коефицијент топлотне проводљивости

Испитивање је спроведено коришћењем уређаја TCi Thermal conductivity analyzer, произвођача C-Therm, на Машинском факултету Универзитета у Београду, према методи описаној у поглављу 2.13.4. Мерни опсег уређаја је од 0 до 500 W/mK. Узорци малтера су претходно припремљени исецањем из стандардних призматичних узорака на дебљину од приближно 15 mm. Изглед апаратуре за мерење са постављеним узорком приказан је на слици 5.24, док су вредности измерених коефицијената топлотне проводљивости приказане у табели 5.7. Мерење је извршено на по два узорка за сваки тип малтера. Одабрана су четири типа малтера за ово испитивање: референтни малтери 1/1 и 1/3, неговани у лабораторијским условима и малтери са додатком зеолита 1/1-20 и 1/3-40, неговани у влажним условима. На референтном

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

малтеру 1/3 није било могуће извршити мерења, због велике храпавости површине узорка. Испитивање је извршено при старости малтера од 400 дана.



Слика 5.24: Испитивање коефицијента топлотне проводљивости

Табела 5.7: Коефицијент топлотне проводљивости изабраних малтера

Тип малтера	$\gamma(kg/m^3)$	$\lambda(W/(mK))$
1/1	1501	0,088
1/1-20	1340	0,092
1/3-40	1682	0,094

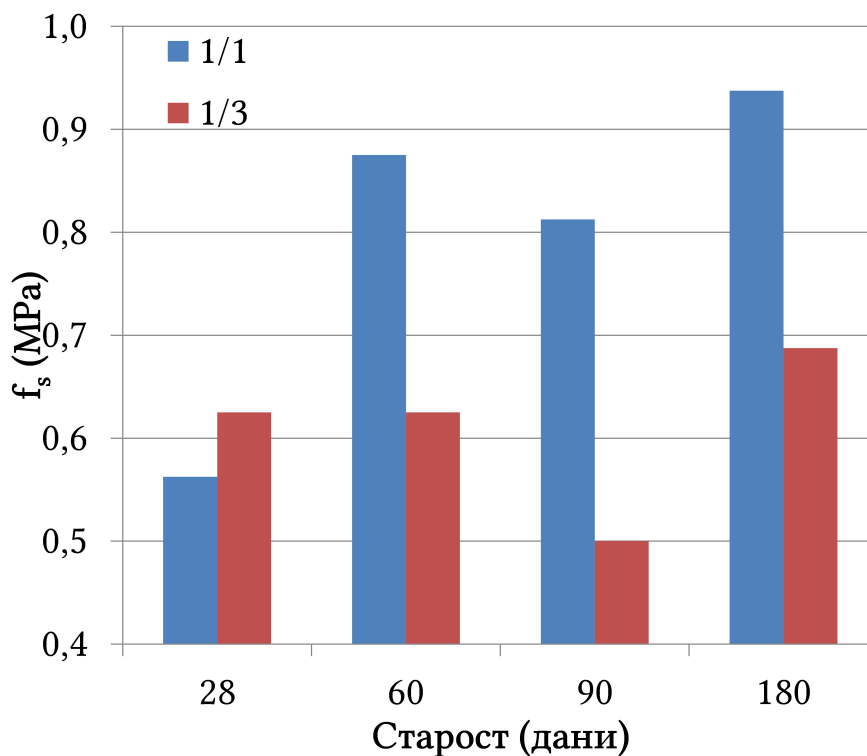
Иако је делимична замена креча зеолитом утицала на смањење запреминске масе ових малтера, може се приметити благи пораст (4,5%) вредности коефицијента топлотне проводљивости код малтера 1/1-20 у односу на референтну мешавину. Ипак, да би се могао извући закључак о утицају додатка зеолита на коефицијент топлотне проводљивости ових малтера, потребно је спровести испитивања и на малтерима за завршни слој са већим процентима замене.

Добијени резултати у складу су са наводима из литературе да малтери справљани са традиционалним везивима, поред компатибилности са постојећим материјалима, показују и врло добра термотехничка својства [152]. Barbero-Barrera *et al.* [20] испитивали су топлотну проводљивост кречних малтера, на два типа узорака са запреминским односима креча и агрегата 1:3 и 1:1. При старости од 90 дана, добијене су вредности коефицијента топлотне проводљивости 0,123 W/mK и 0,118 W/mK, при чему су запреминске масе ових малтера редом износиле 2008 kg/m³ и 1914 kg/m³.

5.2.8 Механичка својства

Чврстоће при савијању и притиску испитиване су при старостима узорака од 28, 60, 90 и 180 дана. Приликом испитивања чврстоће при савијању коришћена су два узорка сваке мешавине, а затим је на насталим половинама испитивана чврстоћа при притиску (четири резултата испитивања). За испитивање је коришћена преса произвођача *Amsler* у два радна опсега: од 0-6 kN са податком од 0,1 kN и од 0-20 kN са податком од 1 kN.

Силе лома приликом испитивања чврстоће при савијању мешавина са зеолитом биле су у највећем броју случајева ниже од 0,1 kN што је најмањи подеок на апаратури за испитивање. Ово једино није био случај за мешавине 1/1-10 и 1/1-20 при комбинованим условима неге и при старостима од 90 и 180 дана, као и за мешавину 1/1-50 неговане у влажним условима при свим старостима. Код мешавина за основни слој ова вредност је прекорачена само код мешавине 1/3-50 неговане у влажним условима при старости од 180 дана. Из тог разлога на слици 5.25 приказане су вредности чврстоће при савијању референтних мешавина.

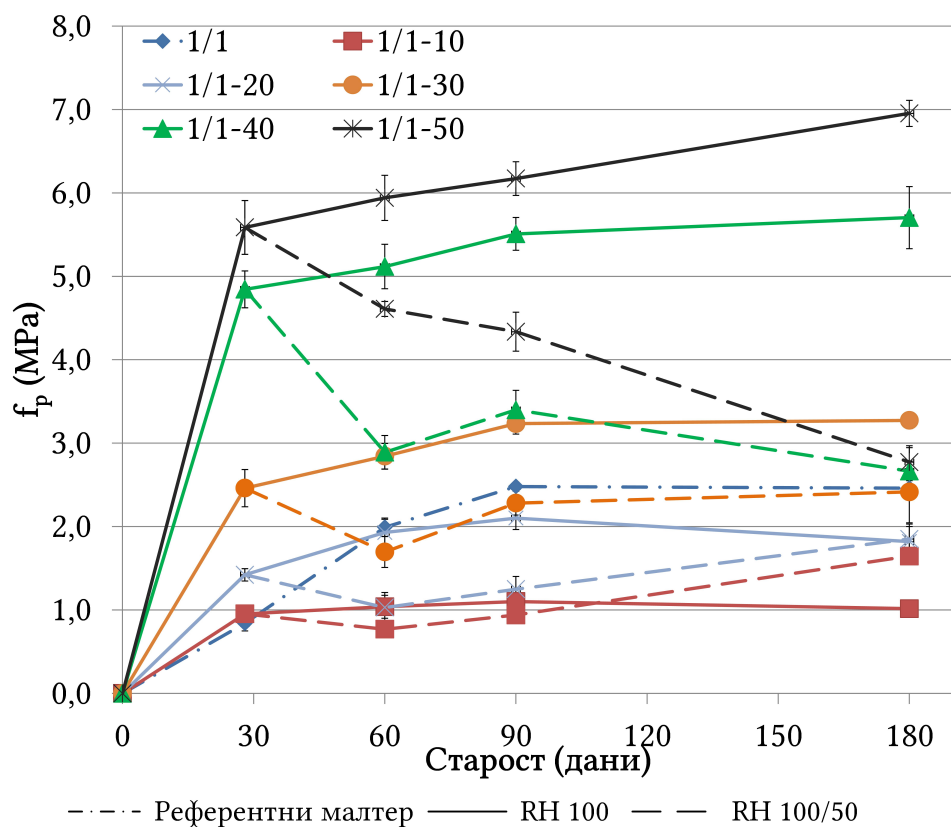


Слика 5.25: Чврстоћа при савијању референтних мешавина

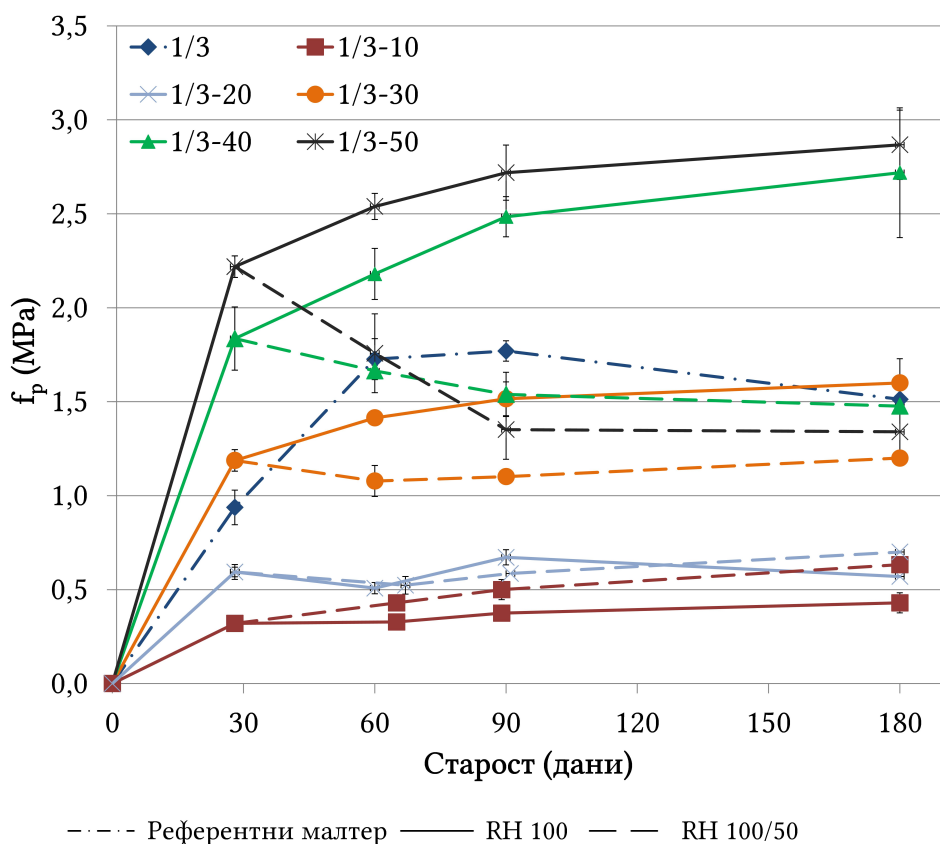
Чврстоће при притиску мешавина за завршни слој приказане су на слици 5.26, а мешавина за основни слој на слици 5.27. Када се међусобно пореде мешавине са додатком зеолита за сваки од типова малтера, приметно је да повећање садржаја зеолита води до повећања вредности чврстоће при притиску при свим старостима, када су узорци неговани у влажним условима.

Ипак, када се резултати испитивања пореде са резултатима измереним на референтним мешавинама, може се закључити да само мешавине 1/3-40 и 1/3-50 достижу више вредности чврстоће од мешавине 1/3 при старостима већим од 28 дана. Слично, само мешавине 1/1-30, 1/1-40 и 1/1-50 достижу више вредности чврстоће при притиску од мешавине 1/1. Ова поређења важе за узорке неговане у влажним условима, при чему се наглашава да су референтне мешавине неговане у лабораторијским условима све до дана тестирања.

Понашање је очекивано другачије у случају неге узорака са зеолитом у комбинованим условима. У скоро свим мешавинама (осим мешавине 1/3-10) у периоду од 28. до 60. дана дошло је до пада вредности чврстоће при притиску. Ово се објашњава чињеницом да током овог периода долази до промене спољашњих услова, што води ка постепеном сушењу узорака. Уколико се погледају криве сушења свих мешавина при старости од 28 дана (слика 5.18), приметно је да се овај процес различито одвија у различитим мешавинама. Услед пада процента влаге успорава се и постепено престаје пуцоланска реакција, а постепено се стварају услови за развој реакције карбонатизације.



Слика 5.26: Чврстоћа при притиску мешавина за завршни слој



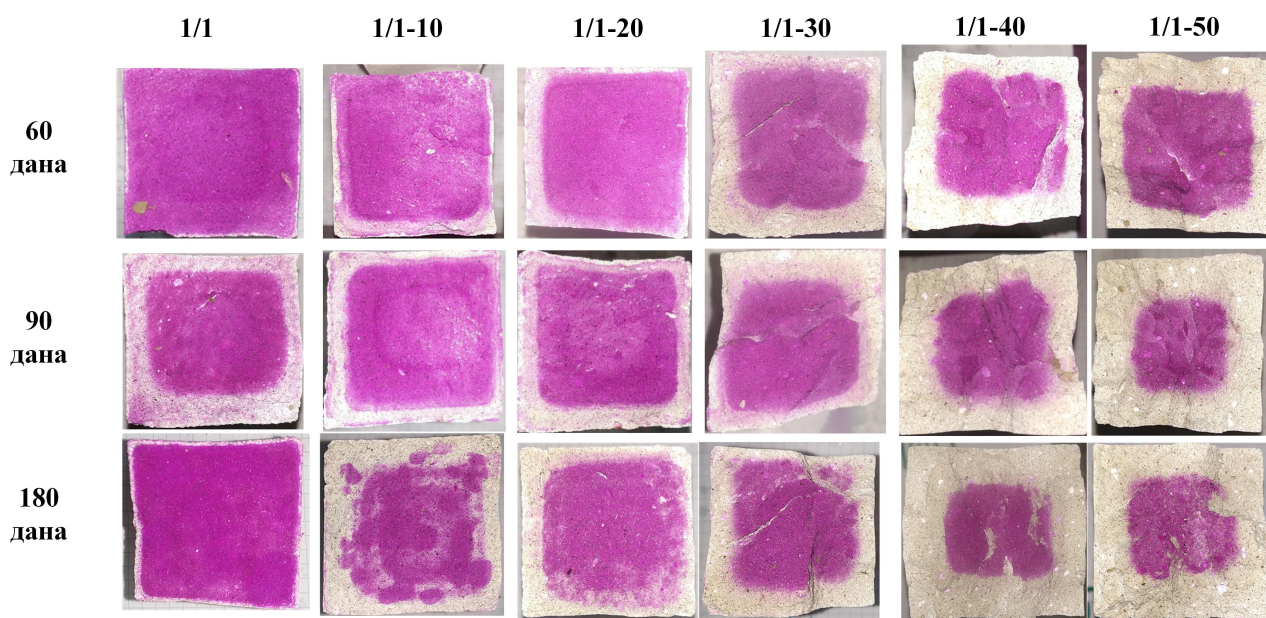
Слика 5.27: Чврстоћа при притиску мешавина за основни слој

Такође, у овом периоду долази делимично и до карбонатизације претходно хидратисаних фаза, што је раније дефинисано као узрок пада вредности чврстоће при притиску при

промени услова неге мешавина са додатком зеолита [110]. У периоду између 60. и 180. дана код мешавина са мањим процентом замене креча зеолитом (10-30%) долази до поновног пораста вредности чврстоћа при притиску који износи између 47% и 113%. Поновни пораст вредности објашњава се даљим развојем процеса карбонатизације. Код мешавина са већим процентима замене креча зеолитом (40-50%) у овом периоду је забележен супротан процес, јер се наставља смањење вредности чврстоћа. Овај пад се креће у границама од 20% до 50% када се пореде вредности чврстоћа при старости од 180 и 28 дана. Даље смањење вредности се објашњава наставком процеса карбонатизације на претходно хидратисаним фазама у процесу пуцоланске реакције, које су у овим мешавинама заступљене у већем проценту. Такође, због мањег процента слободног калцијум-хидроксида услед његове замене зеолитом и учешћа у пуцоланској реакцији, ослабљен је потенцијал ових мешавина за настајање калцијум-карбоната и даљи раст чврстоће при притиску. При старости од 180 дана, чврстоће при притиску мешавина 1/1-30, 1/1-40 и 1/1-50 негованих у комбинованим условима и референтне мешавине 1/1 кретале су се у уским границама 2,4 - 2,8 МПа. Истовремено чврстоћа при притиску мешавина 1/3-30, 1/3-40 и 1/3-50 негованих у комбинованим условима и референтне мешавине 1/3 кретала се у границама 1,3 - 1,5 МПа.

5.2.9 Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест

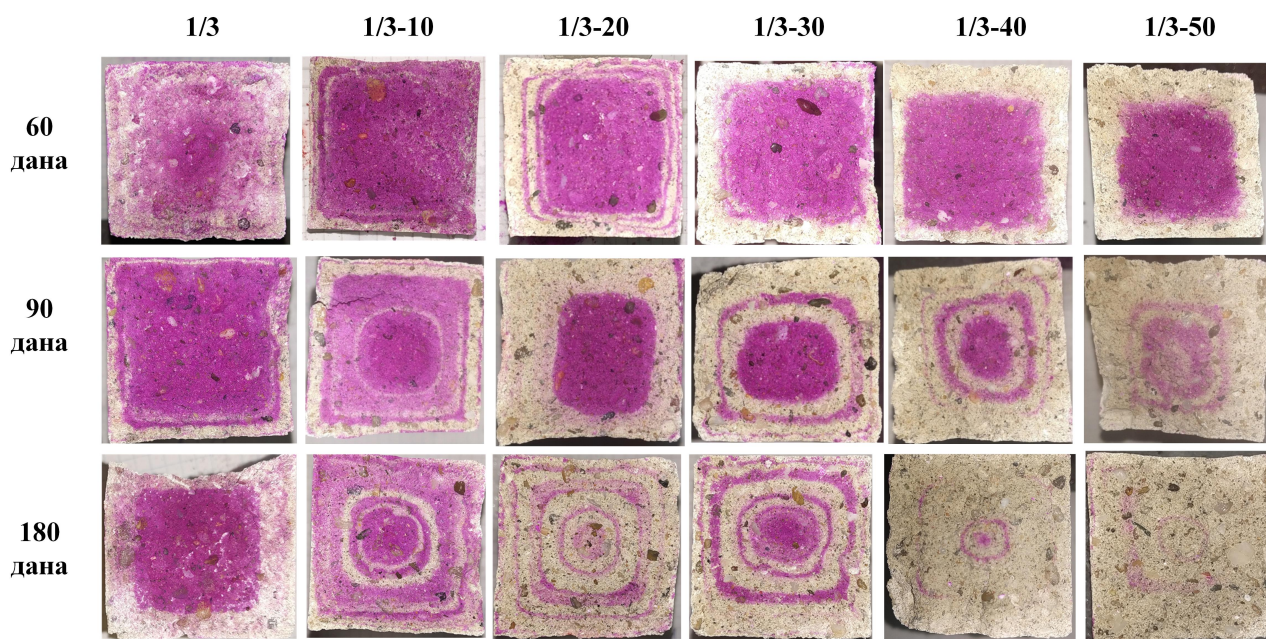
Једна од половина из сваке од мешавина негованих у комбинованим условима непосредно након што је извршено испитивање чврстоће при савијању прскана је 1% раствором фенолфталеина у 70% алкохолу. На овај начин квалитативно је вршено праћење процеса карбонатизације у овим мешавинама. Резултати теста фенолфталеином приказани су на сликама 5.28 и 5.29.



Слика 5.28: Резултати теста фенолфталеином у мешавинама за завршни слој при различитим старостима

Фенолфталеин, као индикатор, оставља безбојан траг на површинама у којима је дошло до редукције алкалности. Као што је и очекивано у мешавинама са већим процентом зеолита (а самим тим мањим процентом портландита), као и услед развоја пуцоланске реакције до старости од 28 дана, до редукције у алкалности долази у већем проценту. У исто време, у овим

мешавинама постоји већи проценат пора мањег пречника које омогућавају боље растварање преосталог калцијум-хидроксида и повећавају његову реактивност.



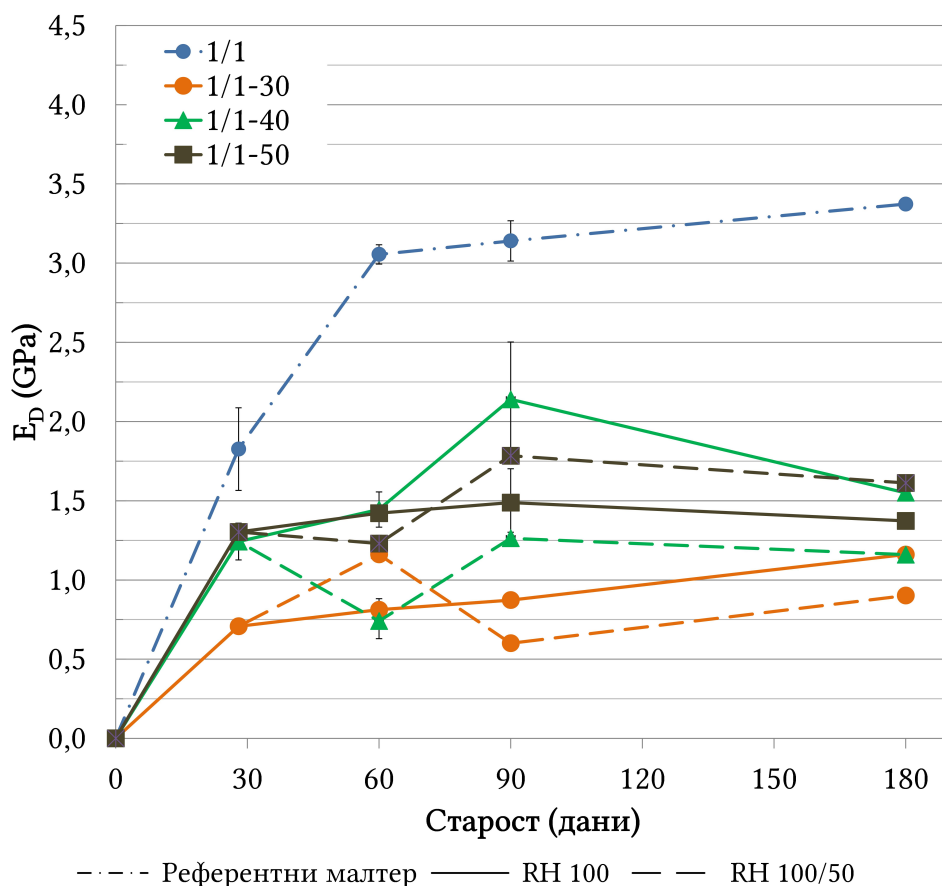
Слика 5.29: Резултати теста фенолфталеином у мешавинама за основни слој при различитим старостима

Услед коришћења кречног теста као везива, долази до појаве равномернијег развоја процеса карбонатизације по површини попречног пресека познатог као "*Liesegang*-ови прстенови". У оквиру приказаног испитивања они су видљивији у мешавинама за основни слој. У овим мешавинама процес карбонатизације је према тесту фенолфталеином скоро у потпуности завршен до старости од 180 дана. Ово је најизраженије код мешавина 1/3-40 и 1/3-50, а најмање код референтне мешавине 1/3. Код мешавина за завршни слој, код свих узорака, још увек је приметна централна област која се може сматрати алкалном средином. Као и код мешавина за завршни слој, она је најмања код мешавина 1/1-40 и 1/1-50 и њена ширина износи око 2,5 cm. Овакви резултати прате претпоставке изнесене раније у вези са развојем чврстоће при притиску кроз време код мешавина негованих у комбинованим условима.

5.2.10 Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа

Резултати испитивања динамичког модула еластичности, добијени коришћењем методе мерења резонантне фреквенције, до старости од 180 дана приказани су на сликама 5.30 и 5.31. Вредности измерених фреквенција за мешавине са 10% и 20% замене креча зеолитом, биле су сувише ниске, са сувише широким опсегом да би се могле тачно измерити. Референтне мешавине оствариле су највеће вредности модула еластичности при свим старостима. Код мешавина за завршни слој, негованих у влажним условима приметан је прираштај вредности модула до старости од 90 дана, при чему је највећи прираштај остварен током првих 28 дана. Код мешавине 1/1-30, прираштај вредности модула еластичности се наставља и до старости од 180 дана. Код мешавине 1/1-40 при старости од 90 дана забележена је вредност модула од преко 2 GPa, са великим расипањем, а при старости од 180 дана, овај тренд није испраћен, већ је измерена вредност од 1,6 GPa. Вредности блиске коначним (95%) су код мешавине 1/1-50 достигнуте већ при старости од 28 дана. При промени услова неге вредности модула

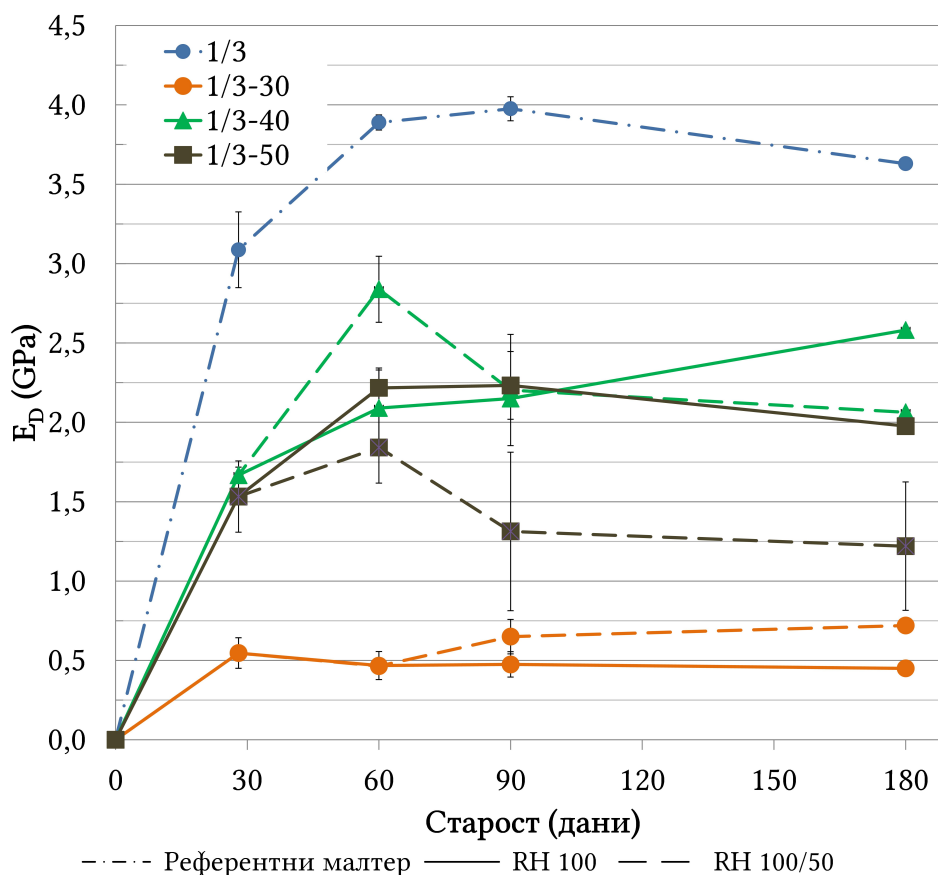
еластичности код мешавине 1/1-40 по тренду су пратиле вредности чврстоће при притиску. Код мешавине 1/1-50 вредности модула еластичности при старости од 180 дана су биле за 31% веће од вредности при старости од 60 дана, док су вредности чврстоћа при притиску ових мешавина константно опадале након промена услова неге. Код мешавине 1/1-30 вредности модула расту до старости од 60 дана, након чега долази до пада вредности модула од 51%, а затим је до старости од 180 дана поново забележен пораст величине модула до вредности од 0,9 МПа.



Слика 5.30: Динамички модул еластичности мешавина за завршни слој

Код малтера за основни слој 1/3-50 измерене су скоро истоветне вредности модула еластичности при старостима од 60 и 90 дана (око 2,25 GPa), док је при старости од 180 дана забележен благи пад вредности динамичког модула, који је при овој старости износио 2,0 GPa. Код малтера 1/3-40 долази до новог прираштаја модула еластичности при старости од 180 дана и он прелази 2,5 GPa. Код мешавине 1/3-30 максимална вредност модула еластичности измерена је при старости од 28 дана и није се много мењала до старости од 180 дана. Малтери за основни слој, неговани у лабораторијским условима, 1/3-50 и 1/3-40 бележе пад вредности модула еластичности након старости од 60 дана, и то редом за 44,4% и за 23,6%. Код малтера 1/3-30 долази до благог прираштаја вредности модула након старости од 60 дана до старости од 180 дана.

Иако је брзина проласка ултразвучних таласа мерена при свим испитиваним старостима добијене резултате није било могуће обрадити због превеликог расипања резултата. Уједначени резултати остварени су само за референтне мешавине. Они су приказани заједно са резултатима мерења на малтерима са додатком дробљене опеке у поглављу 5.3.6.



Слика 5.31: Динамички модул еластичности мешавина за основни слој

5.3 Резултати испитивања малтера са додатком дробљене опеке

Узорци малтера са додатком дробљене опеке су тестирани при старостима од 14, 28 и 60 дана. Мешавине са 75% и 100% учешћа дробљене опеке као агрегата биле су неговане на два начина: директно изнад површине воде у пластичној кеси (RH 100) и на температури од 20°C при релативној влажности од $50 \pm 10\%$ након вађења из калупа (RH 50). При назначеним старостима су вршена испитивања запреминске масе у очврслном стању, брзине проласка ултразвучних таласа, динамичког модула еластичности методом резонантне фреквенције, коефицијента капиларног упијања, масеног упијања воде, отворене порозности, индекса сушења, као и чврстоћа при савијању и притиску.

5.3.1 Запреминска маса у очврслном стању

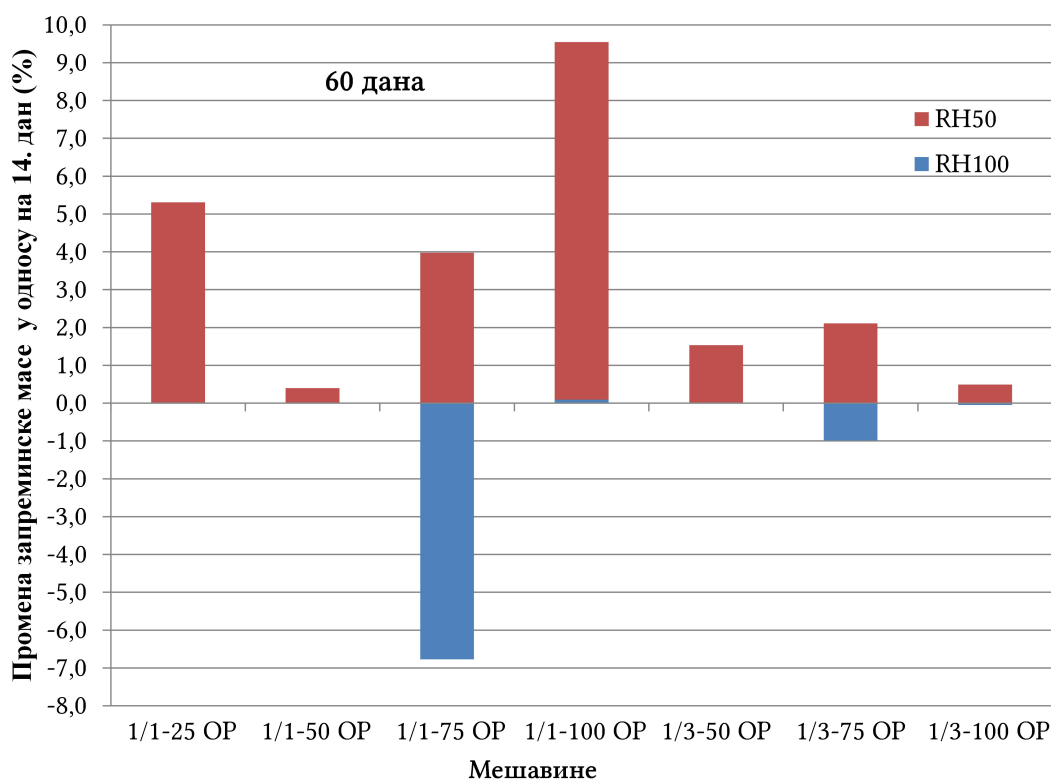
Као и код малтера са додатком зеолита, запреминска маса у очврслном стању мерена је након сушења узорака до константне масе. На по два узорка од сваког малтера при старостима од 14 и 60 дана извршено је мерење димензија и масе призматичних узорака, на основу којих су израчунате вредности запреминских маса. У табели 5.8 приказане су просечне вредности запреминских маса свих испитиваних малтера са додатком опеке при старости од 14 дана.

На слици 5.32 приказана су процентуална одступања запреминских маса испитиваних малтера при старости од 60 дана у односу на вредности запреминских маса измерених при

Табела 5.8: Запреминске масе малтера са додатком опеке при старости од 14 дана

Мешавина	1/1-25 ОП	1/1-50 ОП	1/1-75 ОП	1/1-100 ОП	1/3-50	1/3-75	1/3-100
$\gamma(kg/m^3)$ (RH 100)	-	-	1345	1294	-	1371	1242
$\gamma(kg/m^3)$ (RH 50)	1382	1382	1341	1322	1519	1376	1269

старости од 14 дана. Више вредности су, као и код мешавина са додатком зеолита, примећене код мешавина које су неговане на влажности од $50 \pm 10\%$, код којих долази до развоја реакције карбонатизације. Са повећањем учешћа агрегата од дробљене опеке смањују се вредности запреминских маса, због ниже вредности запреминске масе ових агрегата у односу на речни агрегат.

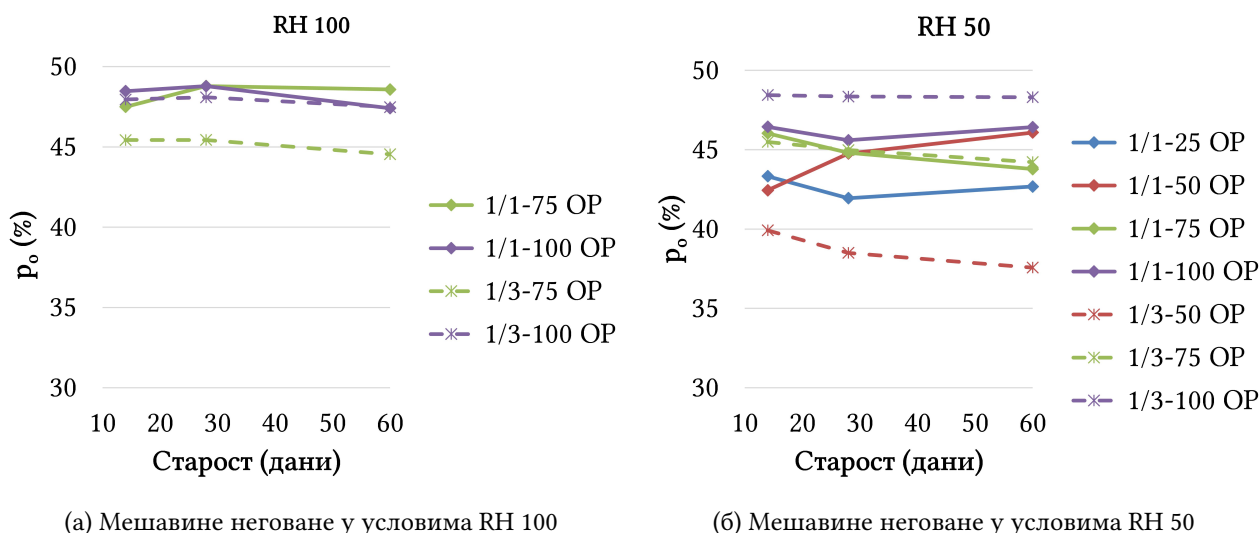


Слика 5.32: Процентуална одступања вредности запреминске масе мешавина са дробљеном опеком при старости од 60 дана

5.3.2 Порозност малтера

Отворена порозност малтерских мешавина са додатком дробљене опеке испитивана је према стандарду EN1389 [141] при старостима од 14, 28 и 60 дана. Добијени резултати приказани су на слици 5.33.

Отворена порозност мешавина са додатком дробљене опеке очекивано је виша од вредности измерених за референтне мешавине како за основни, тако и за завршни слој (30% за мешавину 1/3 и 38,5% за мешавину 1/1). Код мешавина за основни слој негованих при релативној влажности од 50%, отворена порозност кретала се између 37,6% и 48,3%, при старости од 60 дана. Код мешавина за завршни слој овај опсег је био нешто ужи - од 42,7% до 46,4%. Вредности отворене порозности код мешавина негованих у влажним условима за основни слој при старости од 60 дана износиле су 44,4% и 47,5%, а за завршни слој 47,5% и 48,6%.



Слика 5.33: Отворена порозност мешавина са дробљеном опеком за основни и завршни слој малтера

Већи проценат учешћа агрегата са дробљеном опеком водио је до повећања вредности отворене порозности код оба типа мешавина. Због коришћења крупнијег агрегата од дробљене опеке, са већим садржајем шупљина, у мешавинама за основни слој, примећене су веће разлике у вредностима отворене порозности за мешавине 1/3-50 OP и 1/3-100 OP, у односу на малтере за завршни слој.

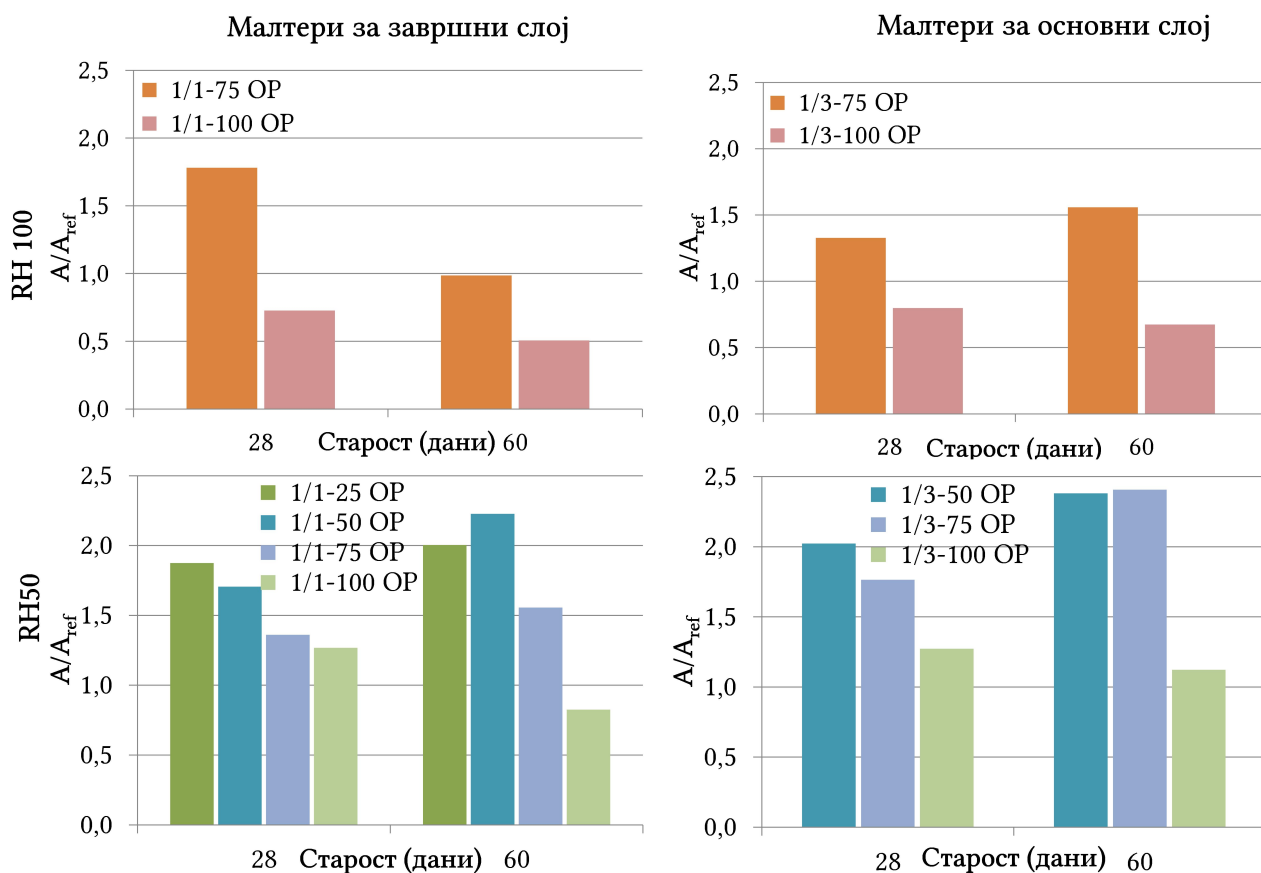
5.3.3 Хидрофизичка својства

У табели 5.6 у поглављу 5.2.6 приказани су коефицијенти капиларног упијања и коначне вредности упијања воде еталонских мешавина. На сликама 5.34 и 5.35 приказани су односи између вредности коефицијената капиларног упијања и коначних вредности упијања мешавина са додатком опеке и одговарајућих референтних малтера за сваки слој.

Код мешавина за завршни слој, негованих у влажним условима при старости од 60 дана измерене вредности коефицијента капиларног упијања биле су ниже од референтних вредности за ову старост. Када су узорци неговани при условима који одговарају RH 50, само је код мешавине 1/1-100 OP забележен коефицијент капиларног упијања нижи од референтне вредности. Овакви резултати су највероватније последица формирања капиларних пора мањих пречника код узорака негованих у влажним условима, као последица пуцоланске реакције између финих честица дробљене опеке и калцијум-хидроксида.

Код мешавина за основни слој, при старости од 60 дана и при условима неге од RH=50%, коефицијент капиларног упијања је био 1,1 до 2,4 пута већи од вредности измерених на референтној мешавини. При нези у влажним условима, мешавина 1/3-100 имала је ниже вредности коефицијента капиларног упијања од референтне мешавине при истој старости (однос је износио 0,67). У случају неге у влажним условима, при којим долази до смањења коефицијента капиларног упијања, може се закључити као и у случају малтера за завршни слој, да долази до пуцоланске реакције између дробљене опеке и калцијум - хидроксида. С обзиром на то да је у мешавинама за основни слој коришћен крупнији агрегат, очекује се да се ова реакција одвија у мањем обиму, али је и даље присутна. Према наводима из литературе

могућа је појава формирања производа пуцоланске реакције и на површинама крупнијих зрна керамичког агрегата.

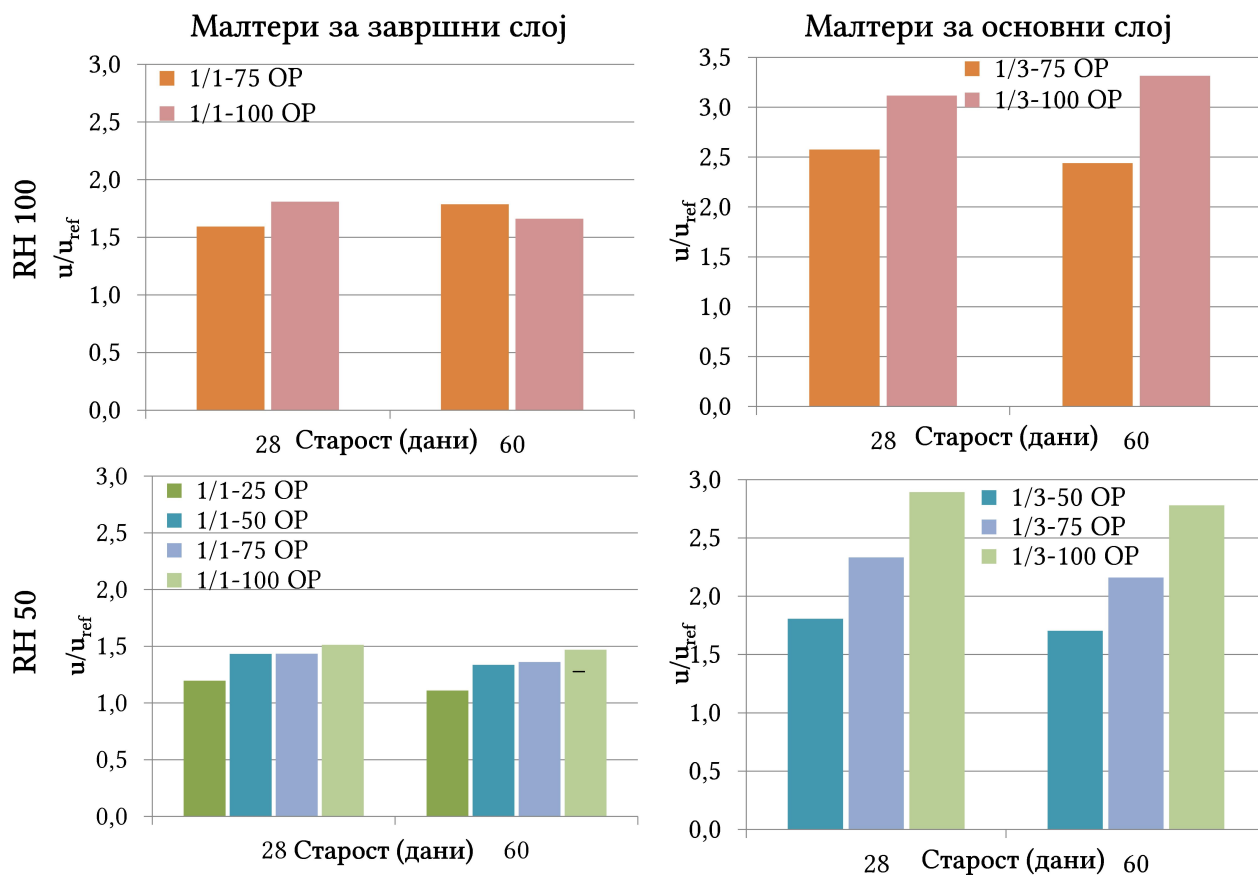


Слика 5.34: Односи коефицијента капиларног упијања малтера са дробљеном опеком и референтних малтера

Вредности упијања воде су очекивано више у односу на референтне мешавине, а разлике су израженије код мешавина за основни слој, с обзиром на то да је коришћен крупнији агрегат од дробљене опеке. Са повећањем учешћа агрегата од дробљене опеке расту и вредности упијања, али су ове разлике веће код мешавина за основни слој, посебно при неговању у лабораторијским условима (RH 50). Добијени резултати су у сагласности са резултатима мерења отворене порозности која је код свих мешавина са дробљеном опеком већа у односу на референтне мешавине.

Сушење је код свих мешавина испитивано при старостима од 28 и 60 дана на истим узорцима коришћеним за испитивање коефицијента капиларног упијања воде. На слици 5.36 приказане су криве сушења малтера при различитим старостима и условима неге. Брзина сушења зависи од процента замене агрегата дробљеном опеком, као и од старости узорка и начина неге. При старости од 28 дана узорка негованих у лабораторијским условима, разлике у процесу сушења су мање изражене. Процент влаге у узорцима кретао се између 2% и 8% за све мешавине завршног слоја. У случају неге при RH 100, мешавина 1/1-75 и 1/1-100, криве сушења су готово идентичне до старости од 3 дана, након чега је сушење узорка са 100% агрегата од дробљене опеке знатно успорено. Након месец дана, проценат влаге у узорцима 1/1-100 износио је 16%, а у узорцима 1/1-75 износио је 8%.

У случају мешавина за основни слој 1/3-75 и 1/3-100 при оба начина неге, криве сушења су скоро паралелне, само су због већег садржаја влаге у мешавини са 100% агрегата од дробљене



Слика 5.35: Односи упијања воде малтера са дробљеном опеком и референтних малтера

опеке и коначне вредности влажности нешто веће. Након месец дана сушења ове вредности су 1,62% и 2,76% за узорке неговане при RH 50 и 2,76% и 4,72% за узорке неговане при RH 100.

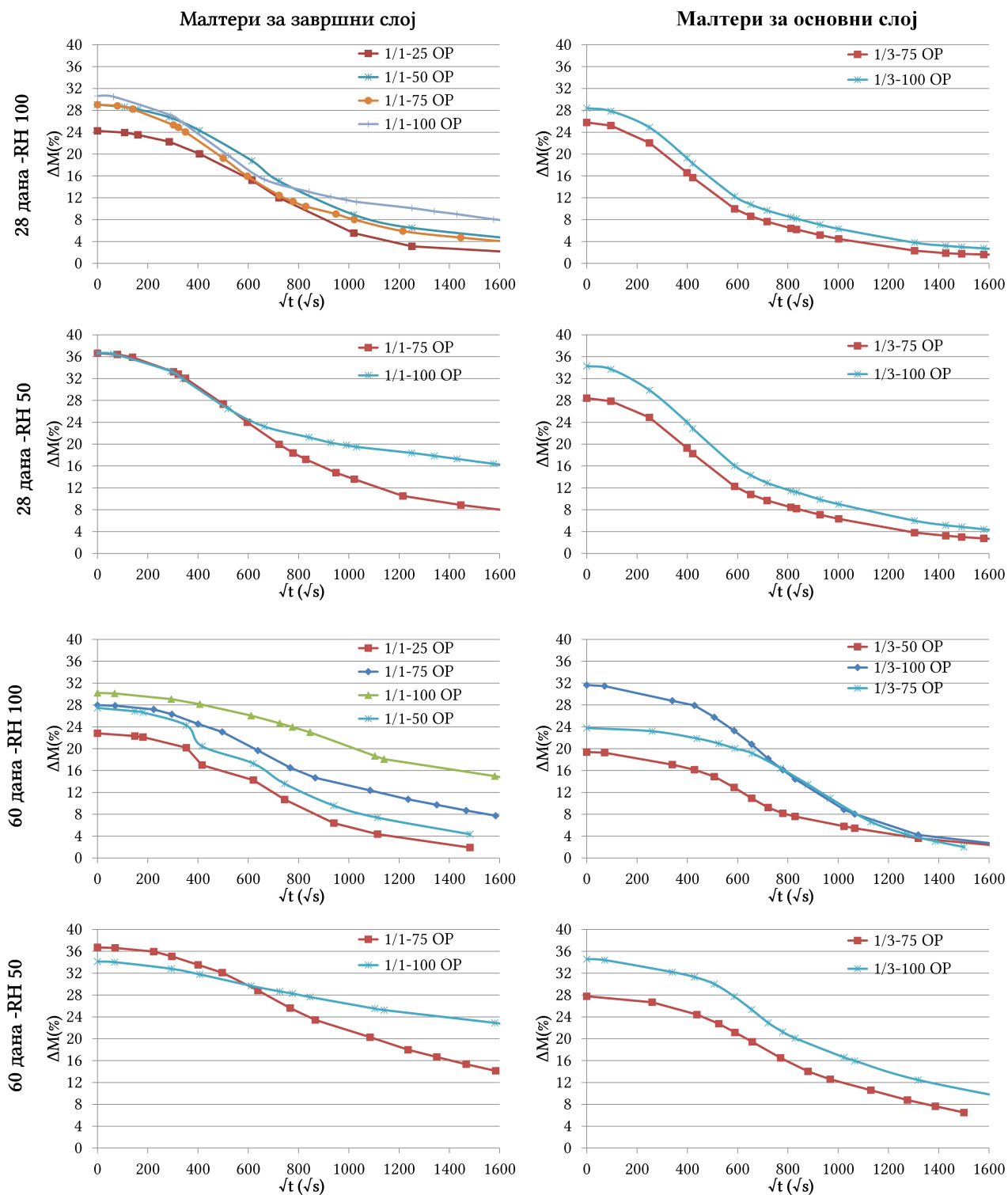
При старости од 60 дана и нези RH 50, све три испитиване мешавине су достигле сличне крајње вредности влажности око 2%, иако су почетне вредности влажности узорака износиле 32% за мешавину 1/3-100, 24% за мешавину 1/3-75 и 19% за мешавину 1/3-50. При нези RH 100, криве сушења су поново биле блиске паралелним, али су крајње вредности процента влаге више код мешавине 1/3-100 због почетних већих вредности влажности узорака. Након месец дана сушења оне су износиле 10% за мешавину 1/3-100 и 6,5% за мешавину 1/3-75. Добијени резултати су у сагласности са резултатима мерења коефицијента капиларног упијања. Код малтера код којих је умањена брзина упијања воде због промена у микроструктури насталих услед присуства агрегата од дробљене опеке, умањена је и способност сушења. Утицај услова неге на хидрофизичка својства испитиваних мешавина још једном потврђује појаву и присуство производа пуцоланске реакције у малтерима негованим у влажним условима.

5.3.4 Механичка својства

Чврстоће при савијању и при притиску испитиване су при старостима од 14, 28 и 60 дана. Резултати испитивања приказани су на сликама 5.37 и 5.38.

Чврстоће при савијању скоро свих мешавина су веће од 0,2 МПа при старости од 60 дана. Код мешавина за завршни слој, узорци неговани у лабораторијским условима (RH 50) достигли су више вредности чврстоће при савијању при свим старостима. Са повећањем процентуалног учешћа агрегата од дробљене опеке долази до повећања вредности чврстоће при савијању

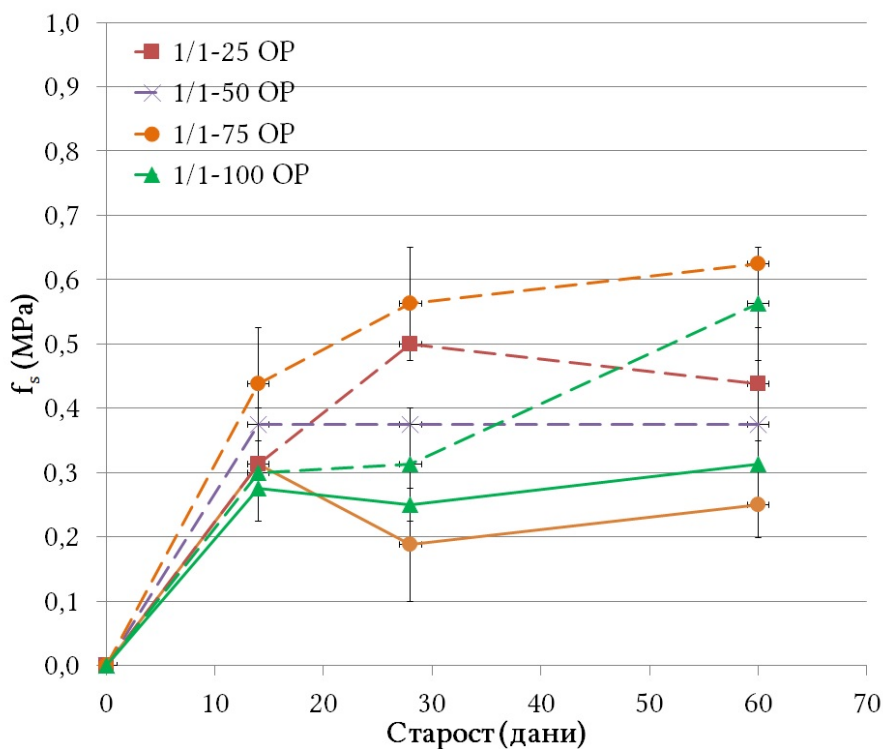
5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



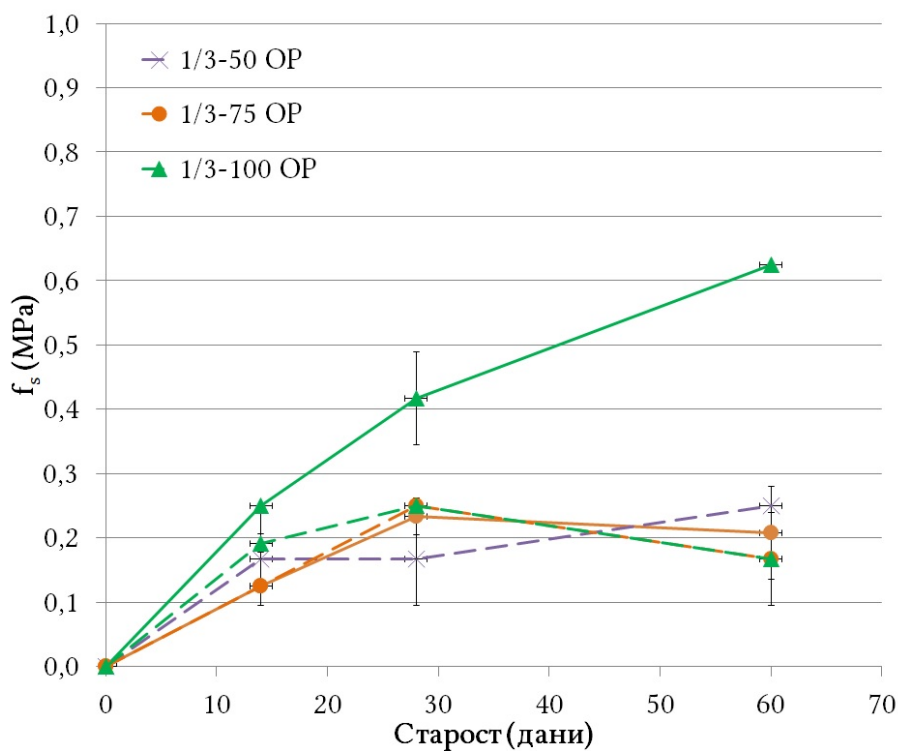
Слика 5.36: Криве сушења малтера са дробљеном опеком

уз одређена одступања. При старости од 28 дана најнижа вредност чврстоће при савијању остварена је на узорцима мешавине 1/1-100 ОП, затим мешавине 1/1-50 ОП. Више вредности су остварене на узорцима мешавине 1/1-25 ОП, а највише вредности на узорцима мешавине 1/1-75 ОП. При старости од 60 дана долази до прираштаја вредности чврстоће при савијању мешавине 1/1-100 ОП, тако да су остварене вредности блиске вредностима добијеним за мешавину 1/1-75 ОП. Код мешавине 1/1-25 ОП долази до пада измерених вредности, па су вредности при старости од 60 дана блиске вредностима измереним за мешавину 1/1-50 ОП.

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



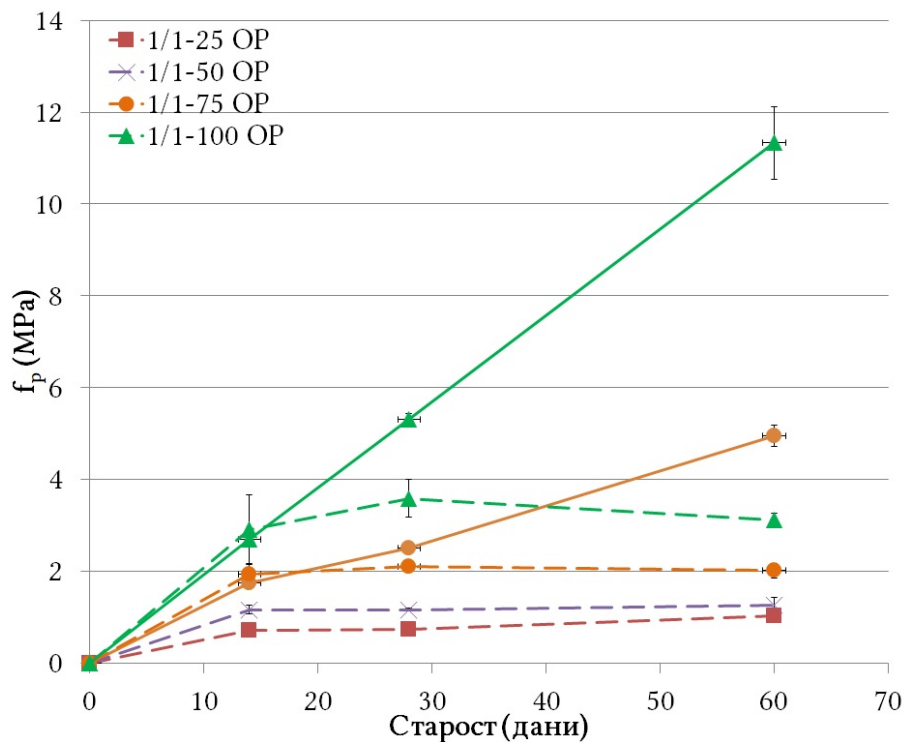
(а) Малтери за завршни слој



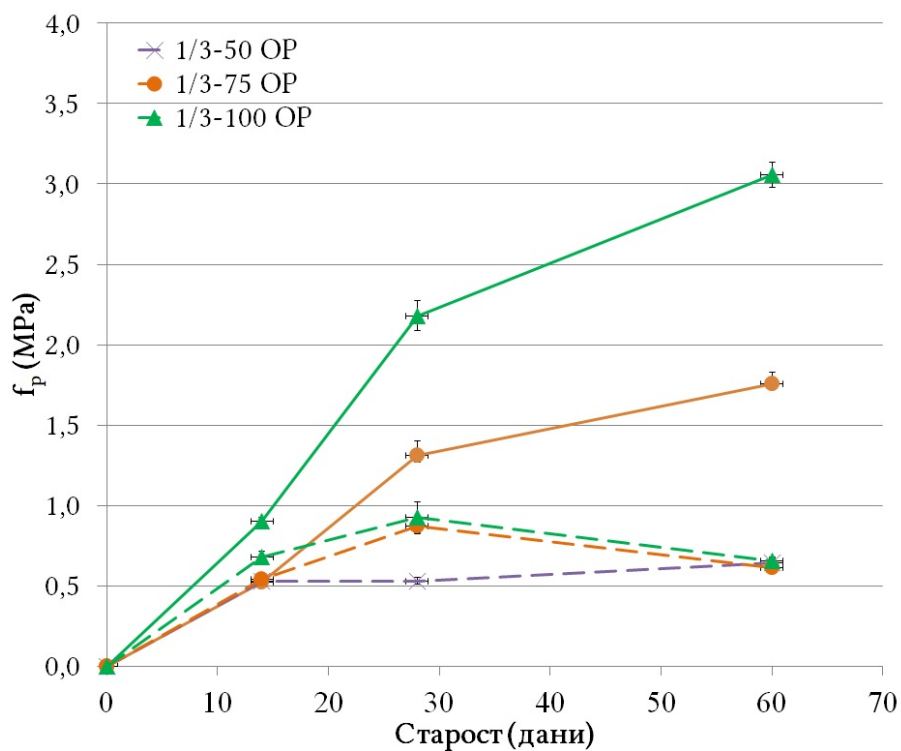
(б) Малтери за основни слој

Слика 5.37: Чврстоћа при савијању малтера са дробљеном опеком

Код мешавина за основни слој највише вредности чврстоће при савијању остварене су код мешавине 1/3-100 ОП неговане у влажним условима. При старости од 60 дана достигнута је вредност од 0,625 МПа. Код свих осталих мешавина остварене су блиске вредности чврстоће при савијању од око 0,2 МПа, при свим старостима.



(a) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

Слика 5.38: Чврстоћа при притиску малтера са дробљеном опеком

Приликом испитивања чврстоће при притиску, више вредности су измерене код мешавина негованих у влажним условима у односу на мешавине неговане у лабораторијским условима при свим старостима, за оба типа мешавина. При старости од 60 дана достигнуте су чврстоће од 11,3 МПа за мешавину 1/1-100 ОР и 5,0 МПа за мешавину 1/1-75 ОР при условима RH 100. За мешавине неговане у лабораторијским условима, са повећањем додатка агрегата од дробљене

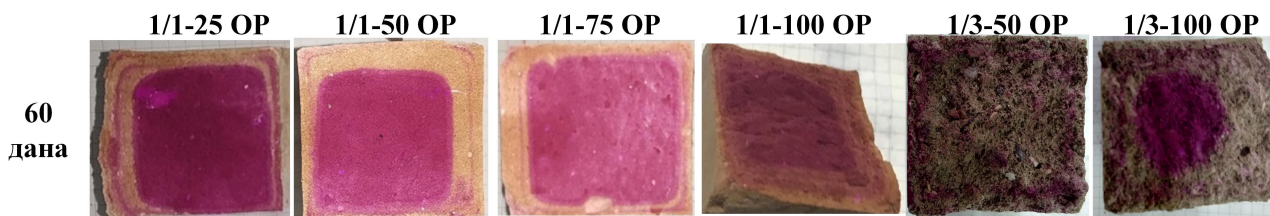
опеке долази до повећања вредности чврстоће при притиску. При старости од 60 дана оне су се кретале између 1,26 и 3,10 МПа.

Код мешавина за основни слој при старости од 60 дана измерене вредности чврстоће при притиску биле су 3,05 МПа за мешавину 1/3-100 ОР и 1,75 МПа за мешавину 1/3-75 ОР, при условима влажности RH 100. При старости од 28 дана измерене вредности чврстоће при притиску мешавина негованих у лабораторијским условима расту са додатком агрегата од дробљене опеке и кретале су се између 0,53 и 0,92 МПа. Међутим, при старости од 60 дана сви узорци су достигли врло блиске вредности чврстоће при притиску од око 0,65 МПа.

Добијени резултати потврђују постојање пуцоланске реакције између агрегата од дробљене опеке и калцијум-хидроксида, због великих разлика између достигнутих вредности чврстоће при притиску када се узорци негују у различитим условима. Ове разлике износе између 150% и 264% за мешавине за завршни слој при старости од 60 дана, и између 169% и 369% за мешавине за основни слој при истој старости. Утицај производа пуцоланске реакције је очекивано већи код мешавина за завршни слој, због веће финоће коришћеног керамичког агрегата. Ипак, остварено повећање вредности чврстоће при притиску код мешавина за основни слој, при нези у влажним условима, сугерише да поред реакције финог дела коришћеног агрегата, долази и до реакције на контактаној зони између крупнијих зрна агрегата и окружујућег везива.

5.3.5 Развој реакције карбонатизације - фенолфталеински тест

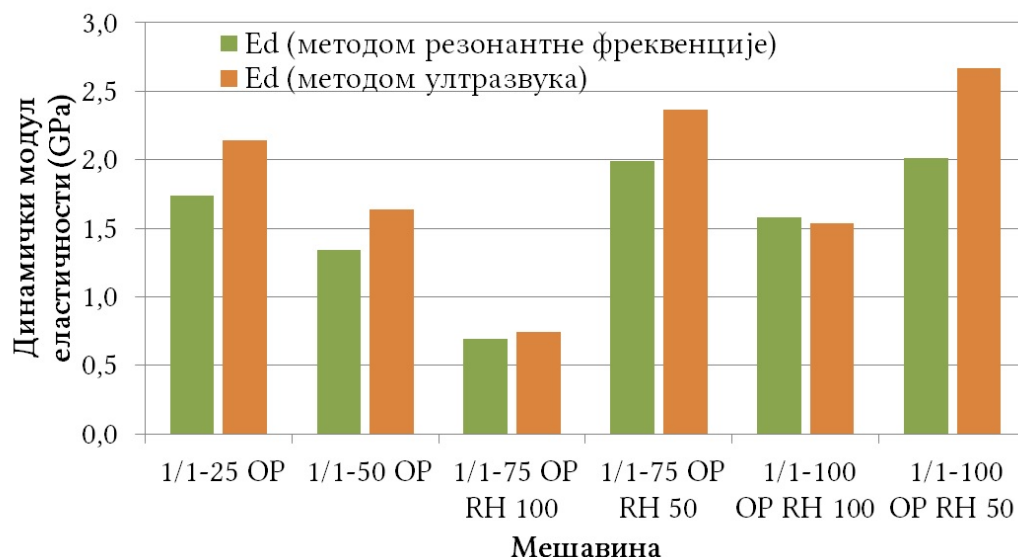
На слици 5.39 приказани су резултати теста фенолфталеином спроведеног на узорцима негованим у лабораторијским условима при старости од 60 дана. На узорцима малтера за завршни слој достигнуте су врло сличне дебљине слоја који се може сматрати рН неутралним (око 7 mm), без обзира на проценат замене речног агрегата дробљеном опеком. С обзиром на то да је у свим мешавинама коришћена иста количина калцијум-хидроксида, а да због услова неге пуцоланска реакција није стимулирана, овакав резултат је и очекиван. Код узорака малтера за основни слој, мешавине 1/3-50 ОР на основу фенолфталеинског теста може се закључити да је до старости од 60 дана целокупна количина калцијум-хидроксида карбонатизовала. Код узорака малтера 1/3-100 ОР, то није случај и фронт карбонатизације се налази на дубини од 1 cm у односу на површину узорка. Код оба типа мешавина приметна је појава тзв. "Liesegang-ових прстенова", карактеристичних за малтере са кречним тестом као везивом.



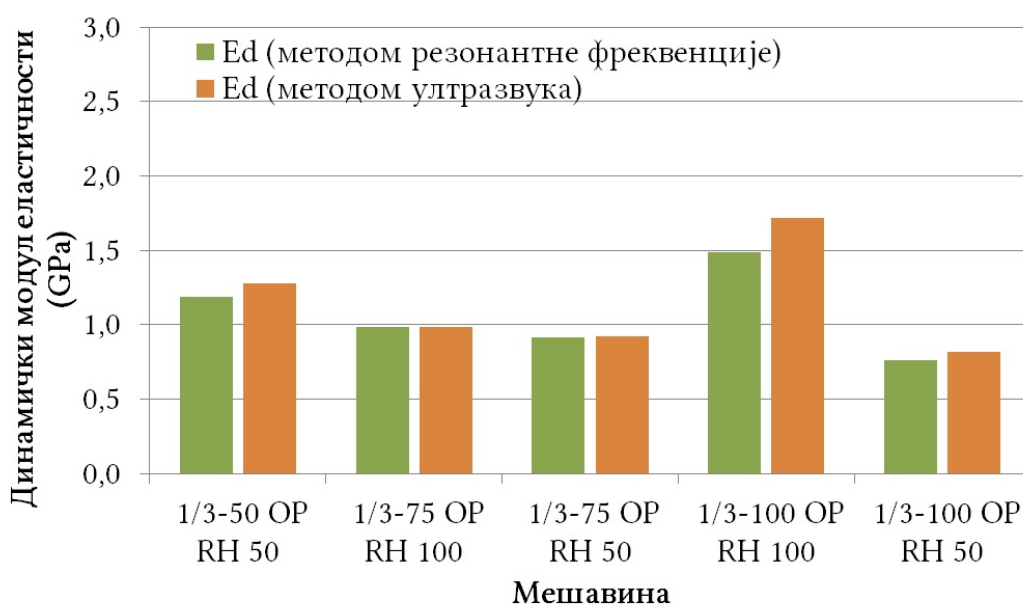
Слика 5.39: Резултати теста фенолфталеином у мешавинама са дробљеном опеком при старости од 60 дана

5.3.6 Динамички модул еластичности и брзина проласка ултразвучних таласа

Израчунате вредности динамичког модула еластичности коришћењем методе резонантне фреквенције и методе ултразвука при старости од 60 дана приказане су на слици 5.40.



(а) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

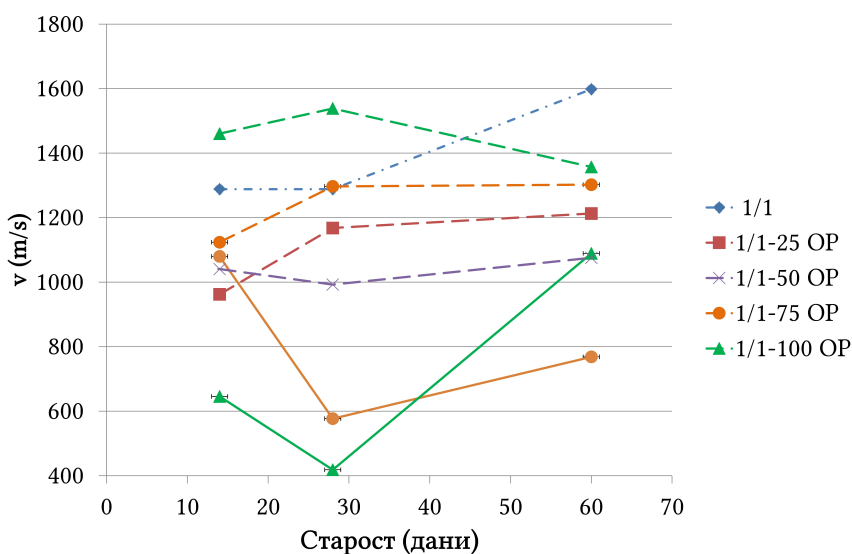
Слика 5.40: Модул еластичности малтера са дробљеном опеком при старости од 60 дана

Измерене вредности динамичког модула еластичности прате исти тренд, при чему су вредности добијене методом ултразвука обично нешто више у односу на вредности добијене мерењем резонантне фреквенције узорака. Код мешавина за завршни слој, више вредности модула су остварене при нези узорака у лабораторијским условима (RH 50). Уз изузетак мешавине 1/1-50 OP, више вредности модула су забележене код мешавина са већим процентом додатка агрегата од дробљене опеке. Ипак, све измерене вредности су ниже од вредности

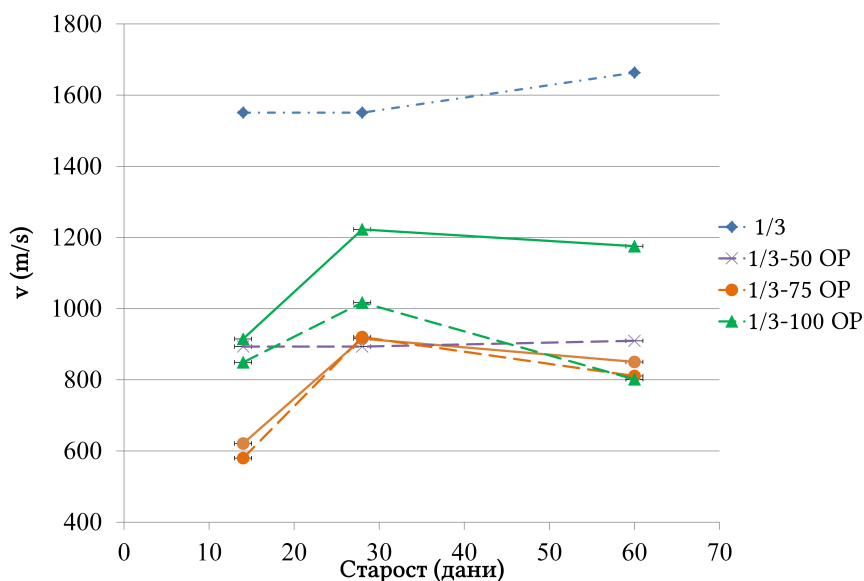
5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

измерених на референтној мешавини. Резултати добијени при лабораторијским условима били су 2,9 и 1,3 пута већи у односу на резултате добијене при нези у условима RH 100. Код мешавина за основни слој, измерене вредности модула еластичности су ниже него код мешавина за завршни слој, а такође и од модула измереног за референтну мешавину. Највише вредности забележене су код мешавине 1/3-100 ОП неговане у условима RH 100 и износиле су 1,5 GPa према методи резонантне фреквенције и 1,7 GPa према методи ултразвука. Истовремено, најниже вредности модула забележене су код исте мешавине, неговане у условима RH 50 и износиле су 0,7 GPa према методи резонантне фреквенције и 0,8 GPa према методи ултразвука.

Измерене вредности брзине ултразвука при старостима од 14, 28 и 60 дана приказане су на слици 5.41.



(а) Малтери за завршни слој



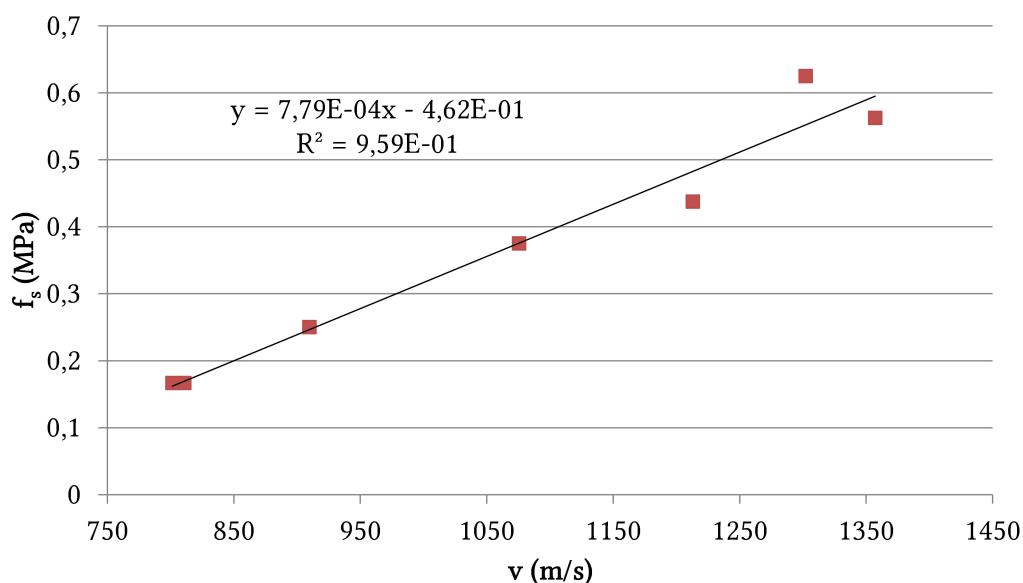
(б) Малтери за основни слој

Слика 5.41: Брзина проласка ултразвучних таласа кроз малтере са дробљеном опеком

Код мешавина за завршни слој више вредности брзине ултразвука измерене су код узорака негованих у условима RH 50. Такође, повећањем процента учешћа агрегата од дробљене опеке измерене су више вредности брзине ултразвука. Једино одступање представља мешавина 1/1-50 ОР код које су измерене вредности ниже од вредности измерених за мешавину 1/1-25 ОР.

Код мешавина за основни слој, највише вредности забележене су код мешавине 1/3-100 ОР неговане у условима RH 100. При старости од 60 дана сви остали узорци тежили су измереним вредностима ултразвука између 800 и 900 m/s.

Уколико се вредности брзине ултразвука при старости од 60 дана, измерене на узорцима негованим у условима RH 50, упореде са вредностима чврстоће при савијању добијеним на истим узорцима, приметно је добро слагање ових вредности. На слици 5.42 приказана је зависност између ових величина са коефицијентом корелације од 0,959.



Слика 5.42: Зависност између брзине ултразвука и чврстоће при савијању малтера са додатком дробљене опеке при старости од 60 дана

Сви наведени резултати у сагласности су са налазима из литературе, што показује да током процеса карбонатизације долази до стварања производа који доприносе попуњавању шупљина и пора унутар материјала, повећању запреминске масе малтера и његове компактности, а тиме и брзина проласка ултразвучних таласа. Код малтера који су неговани у влажним условима, измерене су ниже вредности брзина проласка ултразвучних таласа и више вредности укупне порозности. Може се претпоставити да код овако негованих узорака долази до формирања већег броја пора мањих пречника, које су међусобно повезане (слично као што је то показано код узорака са додатком зеолита). Планирано је да се на узорцима малтера са дробљеном опеком при вишим старостима изврши испитивање расподеле димензија пора методом живине порозиметрије.

5.4 Поређење добијених резултата са резултатима из литературе

У оквиру поглавља 5.2 и 5.3 приказани су резултати испитивања физичко-механичких и микроструктурних својстава малтерских мешавина са додатком природног зеолита и дробљене опеке. Ови резултати су на даље анализирани са неколико становишта: међусобне сагласности својстава малтера за основни и завршни слој и могућности формирања система малтера за малтерисање; поређења са минималним захтевима за овај тип материјала који се могу пронаћи у литератури и поређења са резултатима добијеним у студијама приказаним у оквиру поглавља Преглед досадашњих резултата испитивања (поглавље 3). Као меродавни усвојени су резултати испитивања при старости од 90 дана за малтере са додатком природног зеолита и при старости од 60 дана за малтере са додатком дробљене опеке. Ове две групе малтера нису међусобно поређене јер се ради о малтерима са различитим својствима, који не би били коришћени за санацију и рестаурацију истих типова објеката. У свим приказаним студијама спроведеним на малтерима узетим са историјских налазишта ови типови малтера се увек стављају у две различите групе, једни су кречни малтери са додатком пуцолана, а други кречни малтери са додатком дробљене/спрашене опеке. Такође, у овом поглављу су анализирани и референтне мешавине за основни и завршни слој. Њихова својства при старости од 90 и 180 дана поређена су са својствима кречних малтера који су анализирани у литератури.

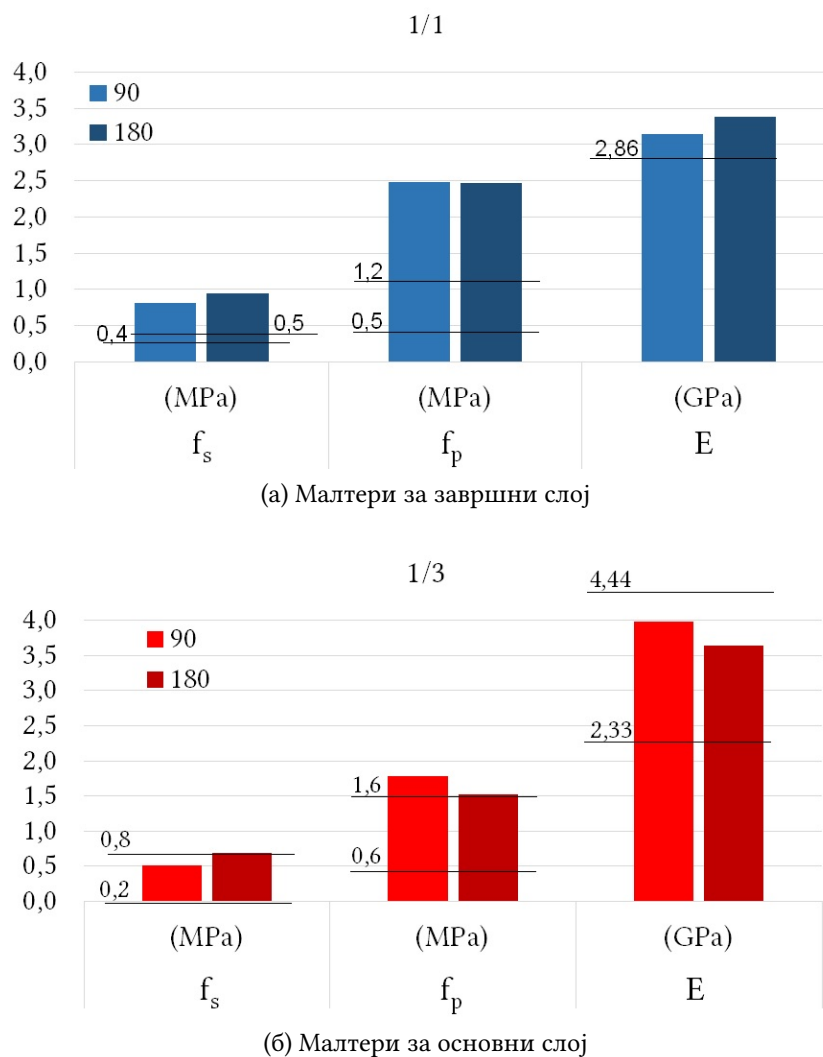
5.4.1 Кречни малтери

Механичка својства и модул еластичности референтних кречних мешавина испитиваних у оквиру овог истраживања упоређена су са граничним вредностима датим у прегледном раду [159] (табела 3.5). Вредности из литературе уцртане су на графицима у виду хоризонталних линија које представљају горње и доње границе за одређено испитивано својство. Резултати поређења показују (слика 5.43) да су се код малтера за основни слој добијене вредности налазиле у границама дефинисаним у поменутом раду за чврстоћу при савијању и модул еластичности, док је чврстоћа при притиску била виша од горње дефинисане вредности за 10% при старости од 90 дана. При старости од 180 дана чврстоћа при притиску се налази у оквиру наведених граница.

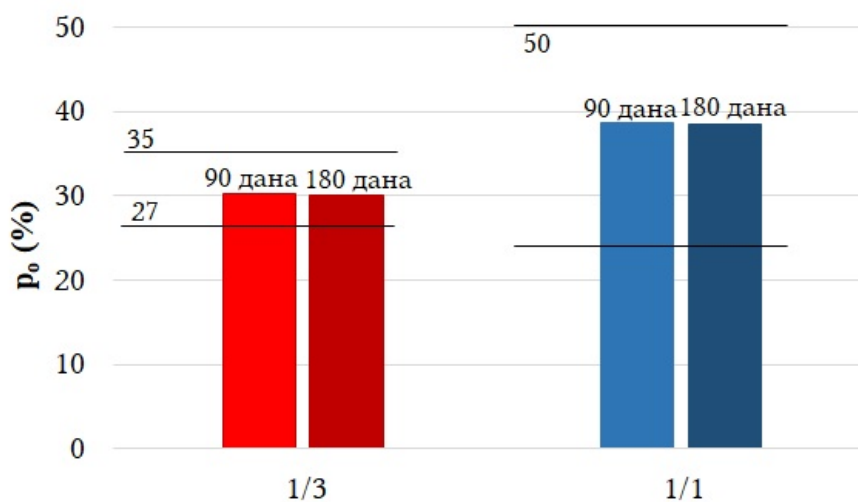
Код малтера за завршни слој добијене су више вредности за све три посматране величине и то за 60% код чврстоће при савијању (f_s), за 100% код чврстоће при притиску (f_p). За модул еластичности за ову групу малтера код поменутих аутора дефинисана је само једна вредност која је усвојена као доња, па се не може направити поређење на исти начин. За овај тип малтера, урађен је много мањи број испитивања, него што је то случај са малтерима за основни слој са односом креча и агрегата од 1:3, па се и наведене границе могу сматрати мање репрезентативним.

Уколико се порозност направљених референтних малтера упоређи са резултатима из литературе (табела 3.4), вредности измерене код оба типа малтера налазе се у одговарајућим граничним областима (слика 5.44). Исти закључак се може извући и из поређења коефицијентна капиларног упијања (слика 5.45). Вредности за малтере за основни слој налазе се унутар назначених граница. Иако за малтере за завршни слој, нису назначене очекиване границе, из општих препорука за малтере за малтерисање, може се закључити да би оне требало да буду једнаке или више у односу на малтере за основни слој, што је такође испуњено.

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

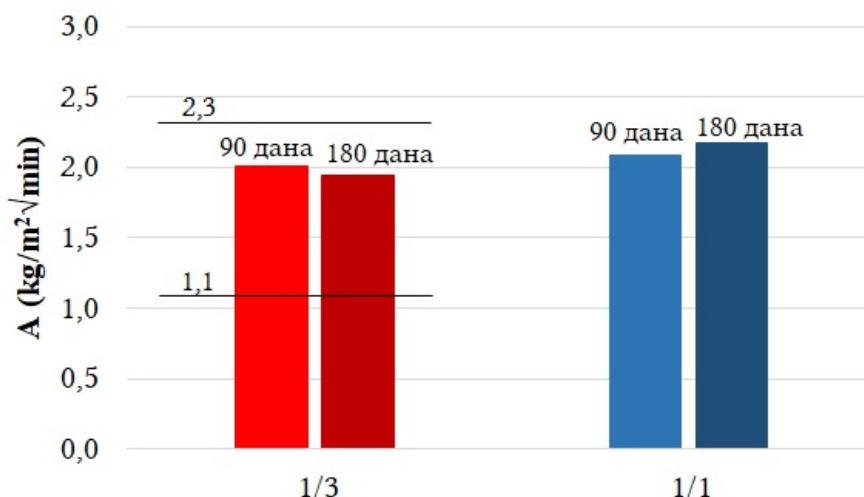


Слика 5.43: Поређење механичких и деформационих својстава кречних малтера са резултатима из литературе



Слика 5.44: Упоредни приказ отворене порозности референтних малтера при старости од 90 и 180 дана

Према свему наведеном, може се закључити да су справљене референтне малтерске мешавине при старости од 90 дана достигле вредности блиске коначним вредностима, а такође и да својим својствима одговарају вредностима измереним на различитим историјским објектима.



Слика 5.45: Упоредни приказ коефицијената капиларног упијања референтних малтера при старости од 90 и 180 дана

5.4.2 Кречни малтери са додатком зеолита

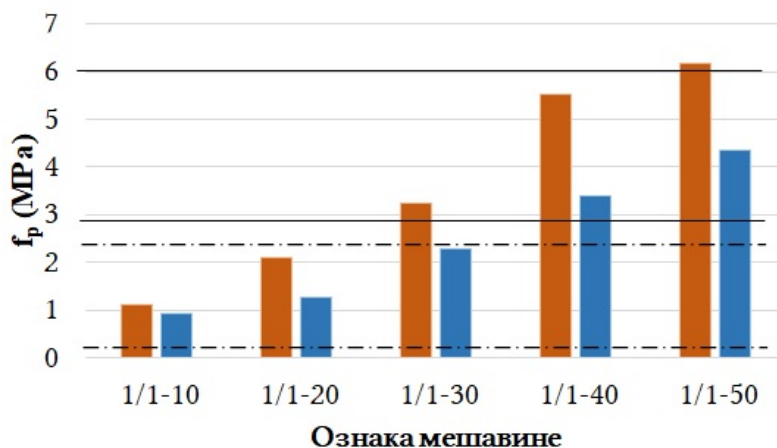
Поређење резултата чврстоће при притиску при старости од 90 дана малтера са додатком зеолита са минималним препорученим вредностима за кречне малтере приказаним у табели 3.4 представљено је на слици 5.46. Да би се поређења резултата у овом поглављу једноставније пратила, уведене су следеће ознаке за литературне одреднице из којих су преузете пропоручене граничне вредности:

- Veiga et al. (2009)
- Parayianni (2005) и Parayianni (2006)
- - - - - Moropoulou et al. (2009)

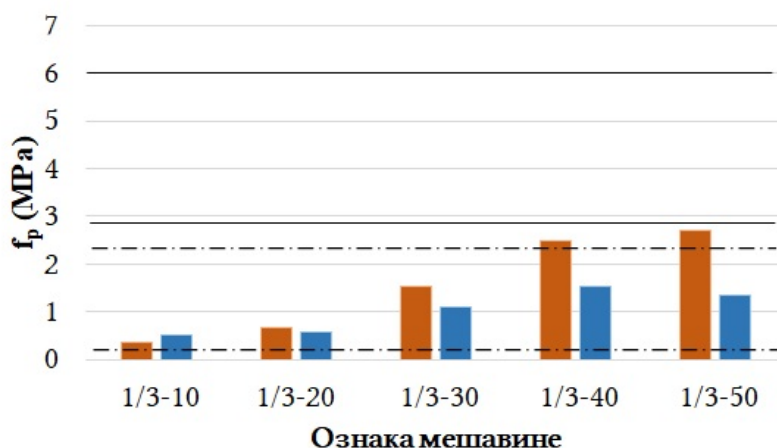
Иако то није наглашено у приказаном прегледу, може се претпоставити да су предложене границе дефинисане за малтере са запреминским односом везиво:агрегат од 1:3, с обзиром на то да је ово најчешћи однос на који се наилази у литератури. Очекивани резултати за мешавине са односом везиво:агрегат 1:1, требало би према препорукама о односу механичких својстава између различитих слојева малтера за малтерисање да буду сличне или ниже од предложених. Добијене вредности за основни слој у потпуности се уклапају у границе дефинисане у [160]. Код малтера за завршни слој ове вредности су испуњене за малтере означене као 1/1-10 и 1/1-20, као и малтер 1/1-30 негован у комбинованим условима. Граничне вредности приказане у радовима [106, 108] обухватају резултате већег броја испитивања на историјским малтерима, различитих намена, како конструктивних, тако и за малтерисање. Из тог разлога су оне веће у односу на границе дефинисане у првом наведеном раду и њих задовољавају само малтери са 40% и 50% замене креча природним зеолитом за завршни слој.

Ако се приказане вредности упореде са резултатима из литературе оствареним на малтерима са додатком природних или вештачких пуцолана (табела 3.3), може се закључити да је остварен исти ред величине вредности како на мешавинама за основни, тако и за завршни слој. Већи проценат замене креча зеолитом водио је до повећања вредности чврстоће при притиску, посебно за случај неге малтера у влажним условима. Изразито високи резултати

(за око 100% виши у односу на највише вредности из овог испитивања) постигнути су само у случајевима коришћења метакаолина као пуцоланског додатка.



(a) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

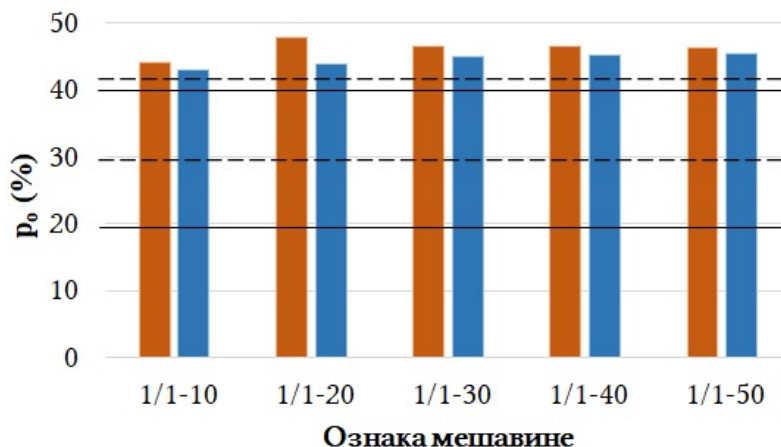
Слика 5.46: Поређење механичких својстава кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе

Када се измерене вредности отворене порозности упореде са подацима и препорукама из литературе (слика 5.47), може се закључити да малтери за основни слој у потпуности прате назначене граничне вредности, без обзира о којим изворима је реч. Са друге стране, малтери за завршни слој бележе вредности изнад горњих препоручених граница, али те разлике се крећу од 2,4% до 14%. У раду [89] горња граница отворене порозности за кречне малтере са додатком природних пуцолана је 42%, док за чисто кречне малтере она износи 45%. Мешавине за завршни слој оствариле су резултате ближе чисто кречним малтерима.

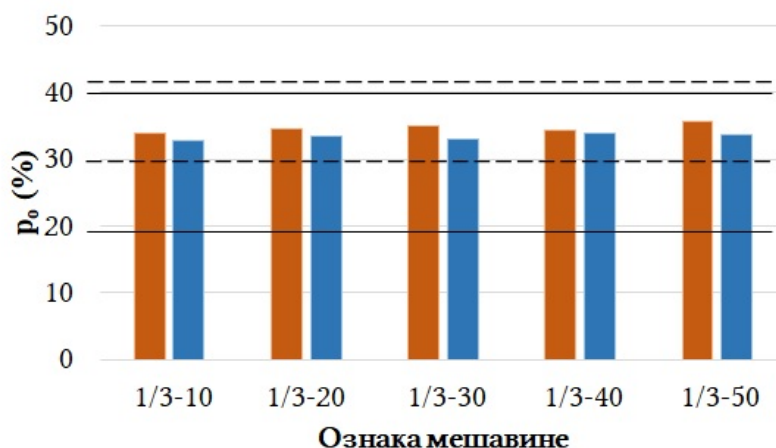
Резултати испитивања коефицијента капиларног упијања мешавина са додатком зеолита, показују да обе врсте мешавина превазилазе препоручене вредности, што је посебно изражено код мешавина за основни слој. Код оба типа мешавина коефицијенти капиларног упијања су виши за малтере са мањим процентом додатка зеолита (10% и 20%).

Наведене разлике у тренду промене отворене порозности и коефицијента капиларног упијања, могу се објаснити разликама у расподели величина пора ових малтера. Резултати испитивања живином порозиметријом при старости од 90 дана показују, као што је и очекивано, да

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке



(а) Малтери за завршни слој



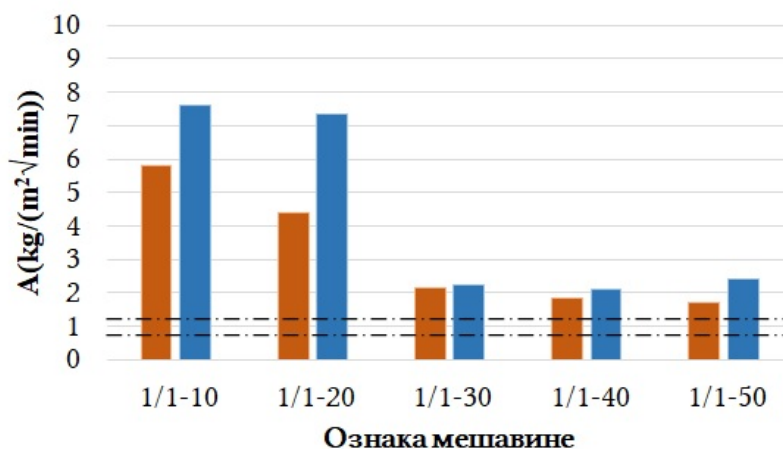
(б) Малтери за основни слој

Слика 5.47: Поређење отворене порозности кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе

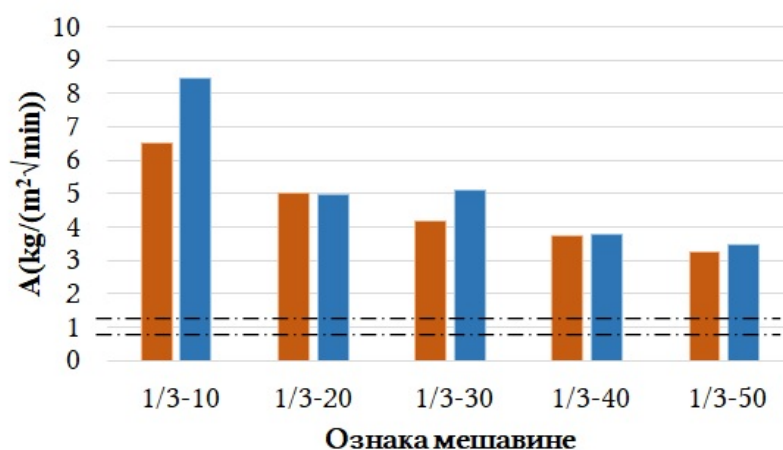
са порастом процентуалног учешћа природног зеолита у малтерима, долази до промена у величини преовлађујућих пора. Према резултатима спроведеним на историјским кречним малтерима, граничне вредности средњег радијуса пора би требало да износе између 0,1 и 1,5 μm за кречне малтере са додатком природних пуцолана. Како је приказано у табели 5.5, средње вредности радијуса пора за малтере за основни слој, неговане у влажним условима, кретале су се између 0,039 и 0,086 μm за завршни слој и између 0,048 и 0,089 μm за основни слој. Медијане радијуса пора кретале су се између 0,096 μm и 0,676 μm за основни слој, а између 0,060 μm и 0,200 μm за завршни слој, оба негована у влажним условима. Измерене вредности медијана радијуса пора при старости од 90 дана, одговарају границама приказаним у литератури.

Резултати термогравиметријских испитивања при старости од 90 дана могу се упоредити са резултатима испитивања пуцоланских малтера са Крита приказаним у раду [77]. Процентуално, количина воде која се ослободи на температурама између 100°C и 250°C кретала се између 1,2% и 2,36% за малтере са додатком зеолита неговане у влажним условима и између 0,91% и 2,06% за малтере са додатком зеолита неговане у комбинованим условима. У поменутом раду процентуални губитак масе на температурама између 120°C и 200°C износио је $1,5 \pm 0,57\%$, док је губитак масе на температурама нижим од 120°C износио $2,91 \pm 1,28\%$. С обзиром на то да су измерене врло мале разлике у посматраним температурним опсезима, може се сматрати да

су добијене вредности приближне. Наравно, више вредности остварене су код малтера са већим процентом учешћа зеолита (губитак преко 2% измерен је код малтера са 40% и 50% замене креча зеолитом за оба типа испитиваних малтера).



(а) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

Слика 5.48: Поређење коефицијента капиларног упијања кречних малтера са додатком зеолита и резултата из литературе

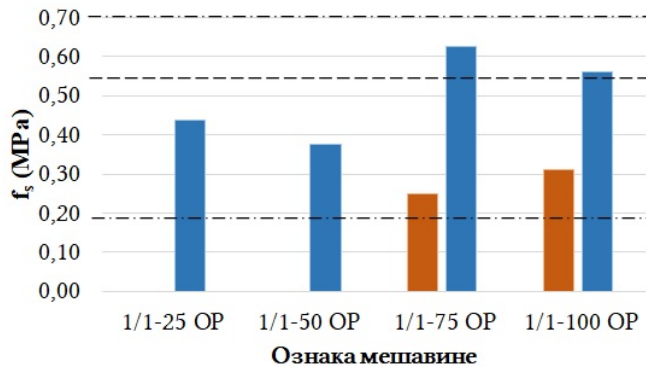
Процентуални губитак масе у опсегу између 400°C и 600°C кретао се између 1,03 и 2,27%, а на температурама већим од 600°C између 3,06% и 4,79% за малтере са додатком зеолита неговане у влажним условима. У поменутом раду приметне су знатне разлике, с обзиром на то да је на температурама између 200°C и 600°C измерен процентуални губитак од $9,74 \pm 2,10\%$, а на температурама преко 600°C процентуални губитак од $18,78 \pm 1,21\%$. До ових разлика долази због разлика у старости малтера. Малтери узети са историјских налазишта стари су више стотина година и може се сматрати да је у њима калцијум-хидроксид у потпуности утрoшен или кроз пуцоланску или кроз реакцију карбонатизације. То није случај са малтерима са додатком зеолита, посебно када се ради о малтерима за завршни слој. Из тог разлога, у поменутом раду се губитак масе у температурном опсегу између 200°C и 600°C сматра показатељем количине хемијски везане воде, док је у испитивањима приказаним у оквиру овог доктората губитак воде у том температурном опсегу приписан садржају неизреагованог калцијум-хидроксида. Однос између масе ослобођеног CO_2 и H_2O сматра се мером хидрауличности малтера. Уколико је овај однос између 1 и 10, сматра се да малтер има хидрауличка својства [19]. У раду [77] овај однос износи $1,93 \pm 0,49$, док се код

малтера са додатком зеолита он кретао између 1,30 и 3,88 за малтере неговане у влажним условима и између 5,99 и 11,19 за малтере неговане у комбинованим условима. Ове односе треба узети са благом резервом, с обзиром на то да је у прорачун количине воде ушла и физички везана вода која се ослобађа на температурама блиским 100°C.

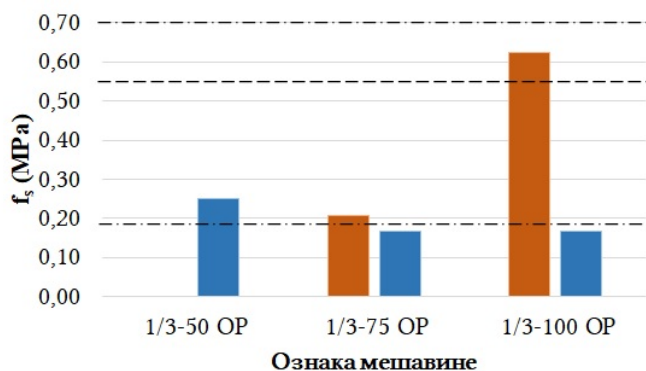
Сви приказани резултати могу се упоредити у смислу потенцијалне компатибилности малтера за различите слојеве за састављање једног малтерског система. У том светлу, издвајају се малтери ознака 1/1-20 и 1/3-40 као примери малтерских мешавина које имају приближно једнаке вредности чврстоћа при притиску које одговарају минималним захтевима из литературе. При томе су вредности за малтер 1/1-20 нешто ниже у односу на малтер 1/3-40, што је такође у сагласности са описаним препорукама. Отворена порозност је виша код малтера 1/1-20 у односу на малтер 1/3-40, док коефицијенти капиларног упијања ових малтера имају блиске вредности, благо у корист малтера 1/1-20, што такође одговара препорукама за овај тип материјала. Медијана радијуса пора код ова два типа малтера је приближно једнака при старости од 90 дана и нези у влажним условима (износи 0,143 μm за малтер 1/1-20 и 0,149 μm за малтер 1/3-40).

5.4.3 Кречни малтери са додатком дробљене опеке

Поређење резултата чврстоће при савијању и чврстоће при притиску при старости од 60 дана малтера са додатком дробљене опеке са минималним препорученим вредностима за малтере на бази креча приказаним у табели 3.4 приказано је на сликама 5.49 и 5.50.

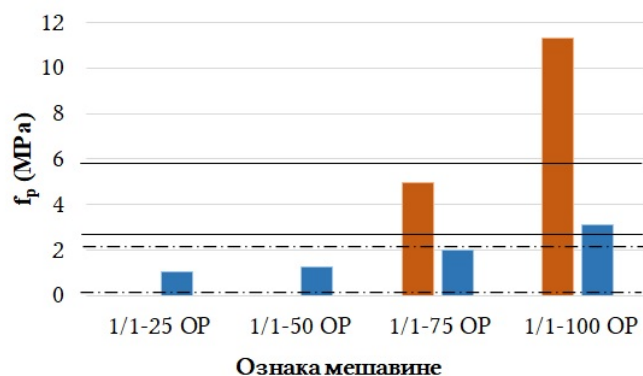


(а) Малтери за завршни слој

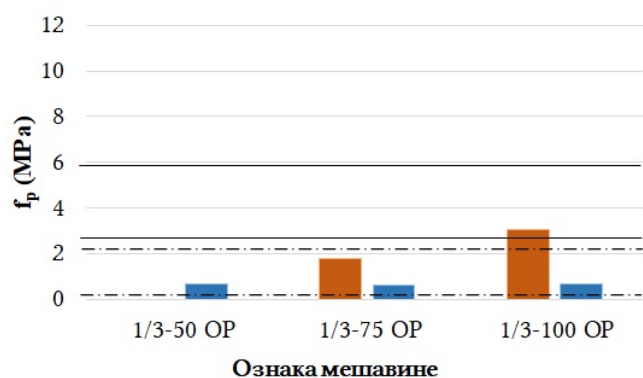


(б) Малтери за основни слој

Слика 5.49: Поређење чврстоће при савијању кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе



(a) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

Слика 5.50: Поређење чврстоће при притиску кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе

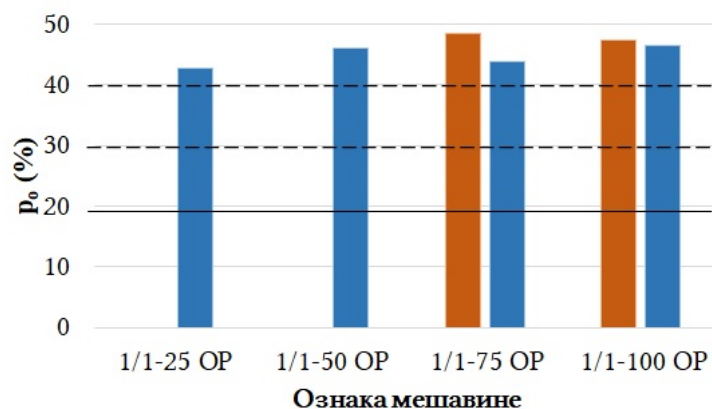
Достигнуте вредности чврстоћа при савијању малтера са додатком од дробљене опеке више су у односу на чврстоћу при савијању малтера са додатком зеолита и ближе вредностима референтних малтера. Сви малтери за завршни слој испуњавају минималне захтеве из одреднице [160], тј. имају чврстоће при савијању између 0,2 и 0,7 МПа. Код малтера за основни слој то је случај код мешавина 1/3-50 ОР и 1/3-100 ОР негованих у влажним условима. Остали малтери имали су ниже вредности од препоручених и у раду [89] за кречне малтере са додатком вештачких пуцолана. Међутим, добијене вредности за основни слој одговарају препорукама из истог рада за чисто кречне малтере, према којима чврстоћа при затезању треба да буде нижа од 0,35 МПа. Измерене вредности одговарају резултатима оствареним код сличних истраживања других истраживача (табела 3.4).

Вредности чврстоће при притиску малтера са додатком дробљене и спрашене опеке у великој мери су зависиле од начина неге малтерских узорака. Малтери оба слоја неговани у влажним условима имали су чврстоће при притиску у оквиру минималних захтева из рада [160]. Изузетак је био малтер ознаке 1/1-100 ОР, чија је чврстоћа при притиску скоро за 100% премашила горњу граничну вредност према [106]. Са друге стране малтери за основни слој неговани у лабораторијским условима имали су вредности чврстоћа при притиску блиске доњој граници према [160].

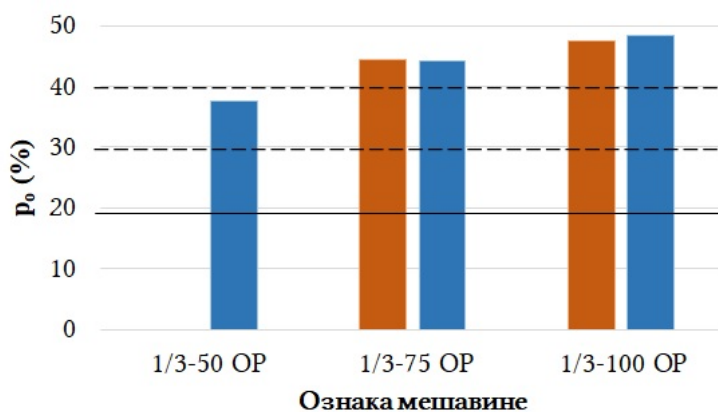
Малтери за завршни слој достигли су вредности чврстоће при притиску у целом опсегу препорука из поменутог рада (од 1 до 3 МПа). Matias *et al.* [83] у свом истраживању при истој старости достигли су сличан распон вредности чврстоћа при притиску. Од свих приказаних резултата једино малтер 1/1-100 ОР због изразито високих вредности чврстоћа при притиску вероватно не може бити примењиван у санацијама и рестаурацијама историјских објеката.

Резултати испитивања чврстоће при притиску малтера са додатком спрашене или дробљене опеке који се могу наћи у литератури (табела 3.4) у највећој мери одговарају вредностима измереним код малтера за основни слој негованим у влажним условима или малтера за завршни слој негованим у лабораторијским условима.

Отворена порозност испитиваних малтера при старости од 60 дана приказана је на слици 5.51. Вредности за све мешавине, осим 1/3-50 ОР, кретале су се између 40% и 50%, што превазилази вредности из литературе за овај тип материјала (најчешће између 20% и 40%). Начин неге није имао значајног утицаја на вредности отворене порозности испитиваних узорака. Ове величине отворене порозности више одговарају вредностима измереним на чисто кречним малтерима (табела 3.4). Код малтера коришћених за зидање у рано византијском периоду (на пример Аја Софија) забележене су још ниже вредности порозности од 20% до 25% (табела 3.2),



(а) Малтери за завршни слој



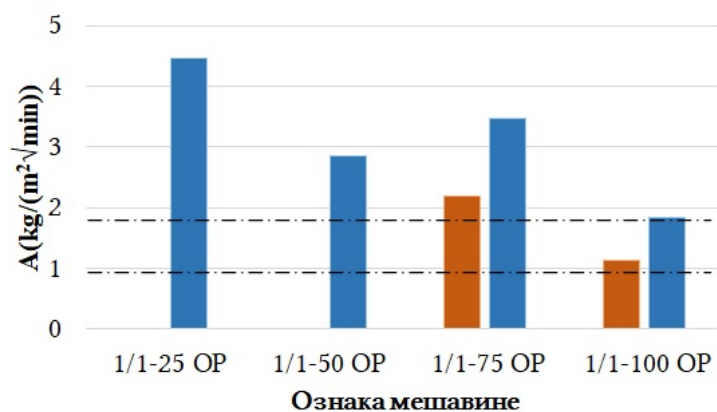
(б) Малтери за основни слој

Слика 5.51: Поређење отворене порозности кречних малтера са додатком дробљене опеке и резултата из литературе

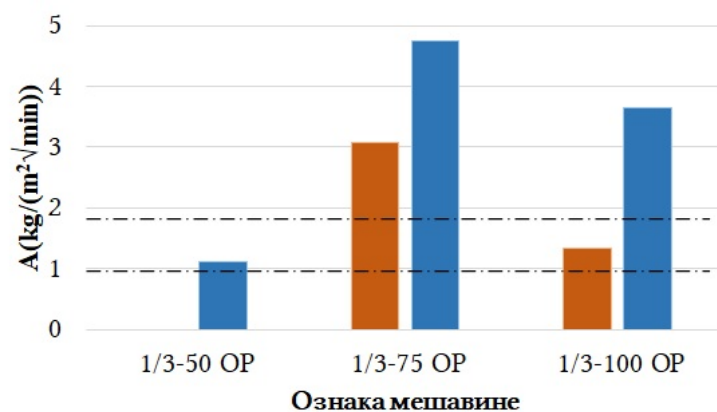
За разлику од резултата испитивања отворене порозности, вредности коефицијента капиларног упијања зависе од процента замене песка агрегатом од дробљене или спрашене опеке. Са повећањем садржаја опеке, долази до смањења коефицијента капиларног упијања. Сви малтери, осим малтера 1/1-100 ОР и 1/3-100 ОР негованих у влажним условима, превазилазе препоручене вредности за овај тип материјала. Са друге стране и референтне мешавине, а и мешавине са додатком зеолита, такође су излазиле из препоручених опсега када се ради о коефицијенту капиларног упијања.

5. Испитивање малтера са додатком природног зеолита и дробљене опеке

Када се разматрају потенцијални кандидати за један фасадни систем, може се закључити да би за основни слој најбоље било применити малтер са агрегатом у потпуности сачињеним од дробљене опеке. Код овог типа малтера дошло је до побољшања скоро свих механичких али и физичких својстава. Међутим, када се погледају малтерске мешавине за завршни слој, у оквиру испитиваних мешавина нема правих кандидата. Чврстоће при притиску мешавина 1/1-75 ОР и 1/1-100 ОР су превисоке у односу на поменути малтер, а вредности за мешавине 1/1-25 ОР и 1/1-50 ОР прениске. Неопходно би било испитати и својства малтера 1/1-50 ОР, када је негован у влажним условима. Такође, с обзиром на изражену пуцоланску активност финих честица спрашене опеке коришћене у малтерима за завршни слој, требало би размотрити и могућност смањења количине креча, сматрајући да опека може делимично да замени везиво у оваквим мешавинама.



(а) Малтери за завршни слој



(б) Малтери за основни слој

Слика 5.52: Поређење коефицијента капиларног упијања кречних малтера са додатком дробљене опеке са резултатима из литературе

Уколико би се на овај начин остварили задовољавајући резултати, предност оваквих малтера била би вишеструка, јер би могли да се примењују за санације и рестаурације историјских објеката, а истовремено би се отпадни керамички материјал користио као замена и за природни агрегат и за креч.

6 Испитивање трајности на композитним узорцима

Након прегледа различитих метода примењених за испитивање трајности приказаних у поглављу 2.16, дефинисани су како облик и величина узорака, тако и услови којима су узорци изложени током испитивања отпорности на дејство мраза и отпорности на дејство растворљивих соли. На основу описа средњовековних грађевина у Србији, као подлога за узорке за испитивање одабран је камен сига (бигар), који се често користио као камен за зидање ових грађевина. Карактеристично за зграде зидане бигром јесте да су скоро увек биле и премалтерисане.

Димензије узорака су одабране тако да буду довољно велике за праћење промена масе и појава оштећења, а истовремено довољно мале да трајање процеса сушења у току циклуса буде рационално. Усвојено је да узорци буду у пресеку квадратног облика површине 5×5 cm.

У овом поглављу дат је детаљан опис припреме и неге узорака. Затим су представљене методе коришћене за испитивање отпорности на дејство мраза и отпорности на дејство растворљивих соли, дати су и описи насталих оштећења на узорцима, промене маса узорака, као и поређења физичких и механичких својстава третираних и нетретираних узорака. На крају су изведени закључци на основу приказаних резултата испитивања.

6.1 Испитивања природног камена

Бигар (сига или седар) је шупљикава стена која се састоји искључиво од калцијум-карбоната. Ствара се најчешће око извора, водопада и у пећинама, губљењем раствореног угљен-диоксида из раствореног калцијум-бикарбоната.

Камене плоче предвиђене за покривање унутрашњих површина од бигра (сиге) пореклом из источне Србије дебљине приближно 3 cm исечене су на комаде назначених димензија (6.1).

Исте димензије узорака су коришћене за испитивање упијања воде камена, а за испитивање запреминске масе и чврстоће при притиску коришћени су узорци облика призме димензија $2 \times 2 \times 3$ cm. Резултати испитивања приказани су у табели 6.1.

Због шупљикаве природе камена, испитивани узорци малих димензија показали су велико расипање резултата приликом испитивања чврстоће при притиску и упијања воде. Ипак ред величине оба измерена својства одговара оним измереним код кречних малтера и одабраних мешавина кречних малтера са додатком зеолита, приказаним у поглављу 4. Чврстоћа при



Слика 6.1: Изглед узорака камена сиге

Табела 6.1: Резултати испитивања физичко-механичких својстава природног камена

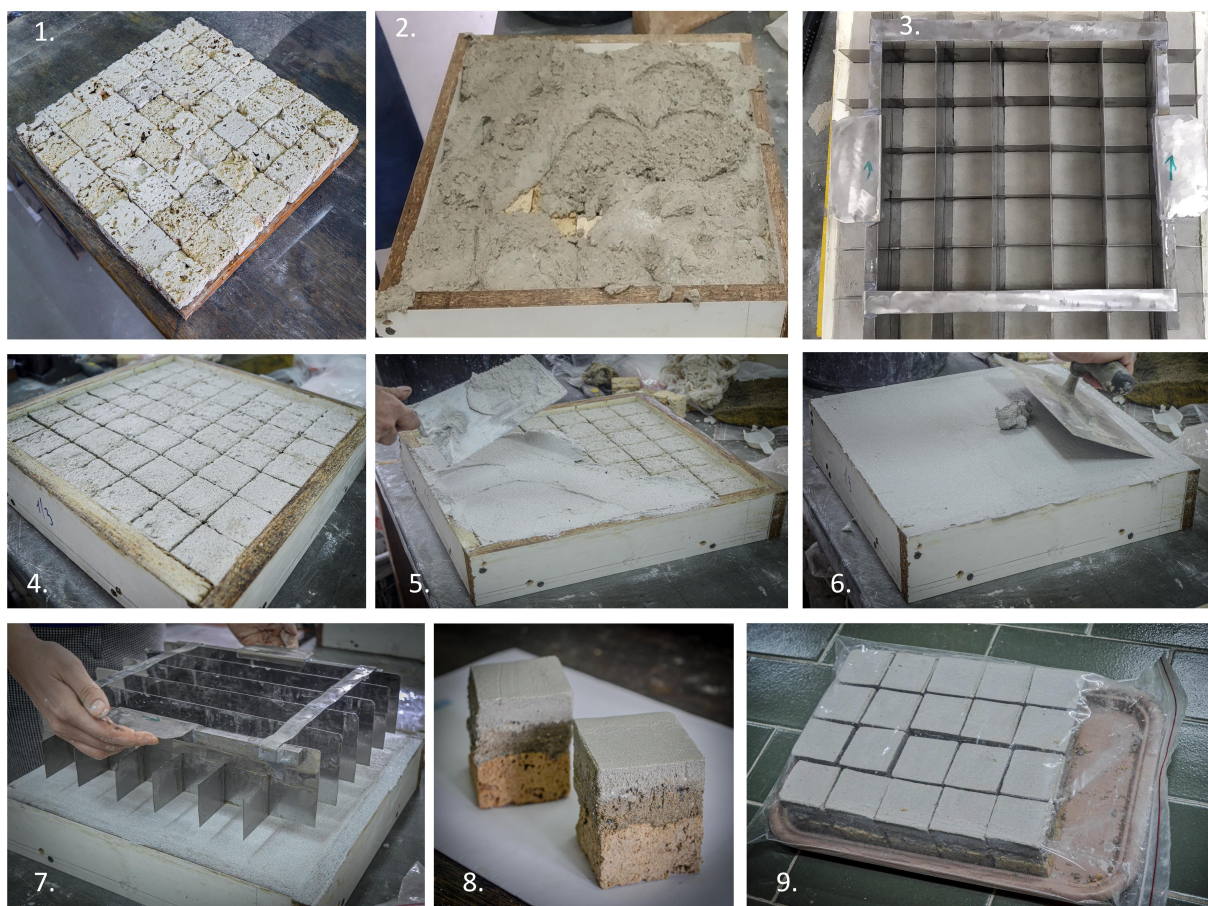
	Запреминска маса (kg/m^3)	Упијање воде (%)	Чврстоћа при притиску (MPa)
Просечна вредност	1052	35,1	1,162
Број узорака	10	5	10
Стандардна девијација	129	11,5	0,651

притиску камена кретала се у границама од 0,392 МПа до 2,050 МПа. Резултати упијања кретали су се у границама од 26,9% до 33,4%, док је код једног узорка забележена вредност упијања од 55,3%. Коришћењем хидростатичке ваге одређена је и отворена порозност камена, на основу упијања воде. На основу 5 мерења одређена је просечна вредност порозности од 41,5%, док су се појединачне вредности кретале између 37,9% и 51,9%. Ове вредности такође одговарају оним измереним код кречних малтера и малтера са додатком зеолита.

6.2 Припрема композитних узорака

С обзиром на то да су малтери који су предмет овог истраживања, намењени за малтерисање, приликом њиховог наношења у лабораторији било је потребно обезбедити начин наношења малтера који би што приближније одговарао реалним условима. Појединачно наношење малтера на сваки узорак камена овако малих димензија, не би то омогућио. Зато је усвојено да се наношење малтера спроведе на већој површини (35×35 cm), а да се накнадно изврши сечење малтера и раздвајање узорака. Сечење сваког од слојева малтера извршено је уз помоћ челичне решетке са држачима, направљене за потребе овог испитивања.

Целокупна процедура израде узорака приказана је на слици 6.2. Пре справљања малтера узорци камена су опрани од ситне прашине која се задржала у порама након сечења. Узорци засићени водом су затим постављени у дрвени калуп површине (35×35 cm). Калуп је направљен тако да је дно померљиво између два положаја. Први положај је такав да омогућава наношење првог слоја малтера (основног слоја) у дебљини од 2 cm (колико износи растојање од површине камена до горње ивице калупа). У један калуп може се поређати тачно 49 узорака камена (слика 6.2 - 1). Након справљања неког од одабраних малтера за основни слој извршено је његово набацивање на површину камених узорака (слика 6.2 - 2), размазивање и коначно поравнавање са ивицама калупа. Калуп је затим прекриван са пластичном фолијом, да не би долазило до губитка воде. У случају малтера са додатком зеолита, отприлике 90 минута након завршетка наношења првог слоја вршено је његово сечење уз помоћ челичне



Слика 6.2: Поступак израде узорака за испитивање трајности

решетке (слика 6.2 - 3). Након тога калуп је опет покриван да би се обезбедио од губитка влаге. У случају референтних узорака, сечење је вршено 5 дана након наношења основног слоја, јер је тада уклоњена фолија са калупа која је спречавала губитак влаге. Ова разлика је уведена да би се у највећој могућој мери испратио поступак справљања и неге призмаца направљених од истих малтера и испитиваних при различитим старостима (поглавље 5.1).

Два дана након сечења првог слоја, извршено је прилагођавање калупа, дно је спуштено 1 cm ниже да би се омогућило наношење другог (завршног слоја) малтера (слика 6.2 - 4). Пре наношења другог слоја површина узорака је попрскана водом. Наношење завршног слоја је извршено на исти начин као и наношење основног слоја (слика 6.2 - 5), само је на крају извршено и заглађивање површине (слика 6.2 - 6). По истој процедури 90 минута након наношења малтера у случају мешавина са зеолитом или 5 дана након наношења малтера у случају референтне мешавине извршено је сечење узорака (слика 6.2 - 7). Да не би дошло до одступања у димензији основног и завршног слоја на појединачним узорцима, решетка се мора поставити у исти положај приликом оба сечења.

Након што је завршни слој достигао потребну чврстоћу да се може без оштећења вршити манипулација узорцима, калуп је пажљиво отворан, а формирану узорцима раздвајани (слика 6.2 - 8). Коначно узорци са малтерима са зеолитом су до тренутка испитивања неговани у влажним условима, унутар кесе са затварачем (слика 6.2 - 9), при чему је на 3-5 дана вршено поновно овлаживање горње површине узорака. При старости од 28 дана, један део узорака је извађен и остављен у лабораторијским условима до старости од 90 дана, када је предвиђено спровођење испитивања. Референтни узорци су неговани у условима релативне влажности од $50 \pm 10\%$ на температури од $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Истовремено са справљањем композитних

6. Испитивање трајности на композитним узорцима

узорака од сваке од малтерских мешавина направљени су и призматични узорци, који су по истом принципу неговани у влажним условима (малтери са додатком зеолита) или у лабораторијским условима (референтни малтери) све до тренутка испитивања. Начин означавања узорака објашњен је у табели 6.2.

Табела 6.2: Ознаке композитних узорака

Ознака узорка	Подлога	Основни слој	Завршни слој	Начин неге
A	сига	1/3	1/1	RH 50
B/100	сига	1/3-40	1/1-20	RH 100
B/50	сига	1/3-40	1/1-20	RH 100/50

Након достизања старости од 90 дана од тренутка nanoшења завршног слоја сви узорци су осушени до константне масе (сушењем на температури од 60°C током 72 часа). Извршено је мерење њихове масе и димензија, а затим и премазивање бочних страна узорака слојем епоксида Sikadur 330, као што је приказано на слици 6.3.



Слика 6.3: Припрема узорака за испитивање трајности (изглед након премазивања епоксидом)

Групе од по 5 композитних узорака и 3 призматична узорка за сваку малтерску мешавину подвргнуте су испитивањима отпорности на дејство мрза и на дејство растворљивих соли. Једна, контролна, група искоришћена је за испитивање основних физичко-механичких својстава нетретираних узорака (запреминске масе, чврстоће при савијању, чврстоће при притиску и чврстоће приањања). Такође, једна група од 5 композитних узорака, за сваки тип мешавине, била је изложена наизменичном квашењу и сушењу, под истим условима као узорци испитивани на отпорност на дејство растворљивих соли. Резултати свих спроведених испитивања, дати су у оквиру наредних поглавља.

Испитивање чврстоће при савијању и чврстоће при притиску малтерских узорака описано је у поглављу 5.2.8. Испитивање чврстоће приањања извршено је коришћењем "pull-off" методе. Композитни узорци су залепљени за бетонску подлогу, а затим су на њихову површину залепљени челични печати пречника 50 mm (као што је то приказано на слици 6.4). Сила чупања nanoшена је уз помоћ "Pull-off" апаратуре произвођача Controls опсега од 0-16 kN (слика 6.5).



Слика 6.4: Припрема узорка за испитивање чврстоће приањања



Слика 6.5: Испитивање чврстоће приањања композитних узорка

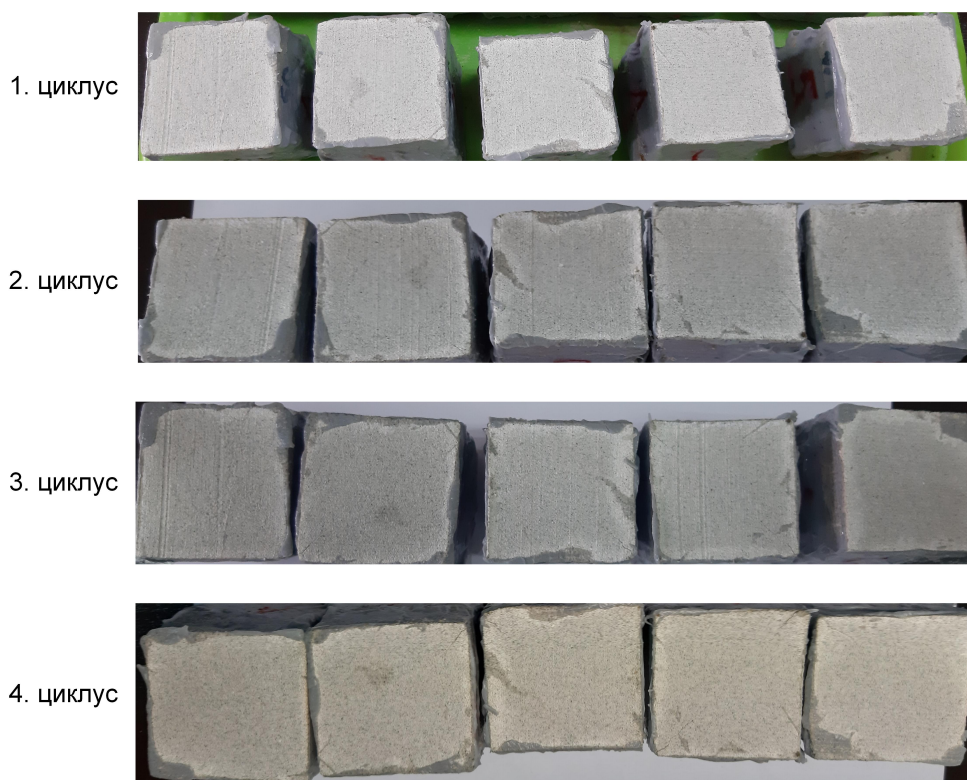
6.3 Испитивање отпорности на дејство мрза

Испитивање отпорности на дејство мрза вршено је паралелно на композитним и призматичним узорцима. Укупно су извршена 4 циклуса смрзавања и одмрзавања узорка након њиховог засићења водом. Циклуси су извршени према стандарду SRPS EN 1015-21, начин 2, који је предвиђен за испитивање трајности танкослојних материјала (видети табелу А.2 у прилогу А). Одступање од овог стандарда било је у самом начину припреме узорка (описаном у претходном поглављу), као и у чињеници да су приликом засићења узорка, они били постављени тако да је подлога била зароњена у воду до дубине од 5 mm. Овакав начин засићења имитира засићење малтерског слоја водом која долази из подлоге (земље). Након засићења водом у трајању од 7 часова при температури од 20°C узорци су извађени из воде, посушени и остављени на собној температури још 30 минута. Узорци су затим смештани у комору на температуру од -15°C током 16 часова. Затим су пола сата остављани на собној температури, након чега им је измерена маса и анализирана настала оштећења.

6. Испитивање трајности на композитним узорцима

Овако описан циклус у трајању од 24 сата је поновљен још три пута. Оцена отпорности на дејство мрза, вршена је визуелно и поређењем мерења масе (након сваког циклуса), као и праћењем разлика у чврстоћи припањања код композитних узорака, односно чврстоће при притиску код призматичних узорака у односу на референтне узорке који нису подвргнути овом третману.

На сликама 6.6 и 6.8 приказане су групне фотографије свих узорака истог типа након сваког смрзавања. Након завршетка првог циклуса, на узорцима нису регистроване промене или појава оштећења. Након другог циклуса на узорцима А 2, А 3 и А 4 примећена је по једна прлина у углу узорка. На свим узорцима типа В/100 на површини су примећене fine прлине. На узорцима типа В/50 није примећена појава оштећења. У случају призматичних узорака на малтерима ознаке 1/1, 1/1-20 и 1/3-40 примећено је прскање парафина којим су узорци били премазани. На узорцима малтера 1/1 примећене су и подужне прлине које се простиру и кроз малтер. Узорци малтера 1/3 након другог циклуса нису имали на себи приметна оштећења. Промене кроз циклусе на призматичним узорцима приказане су на сликама 6.7 и 6.9.

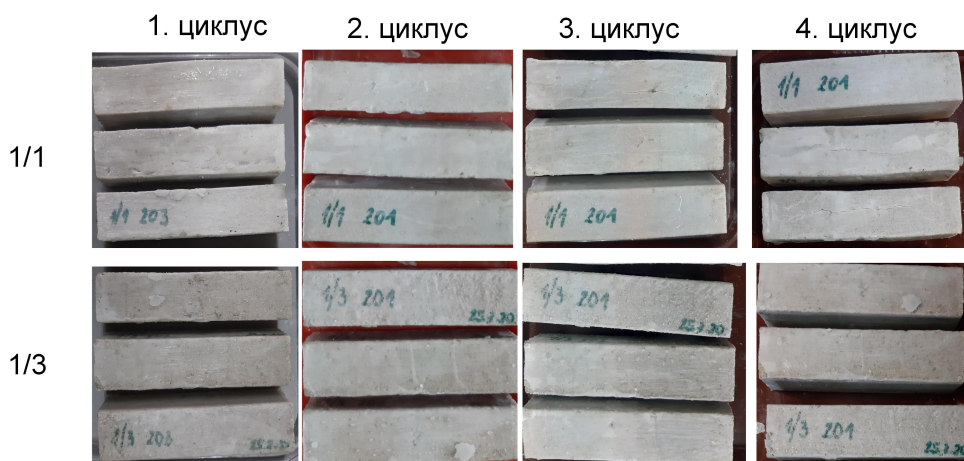


Слика 6.6: Узорци типа А након сваког од 4 циклуса смрзавања

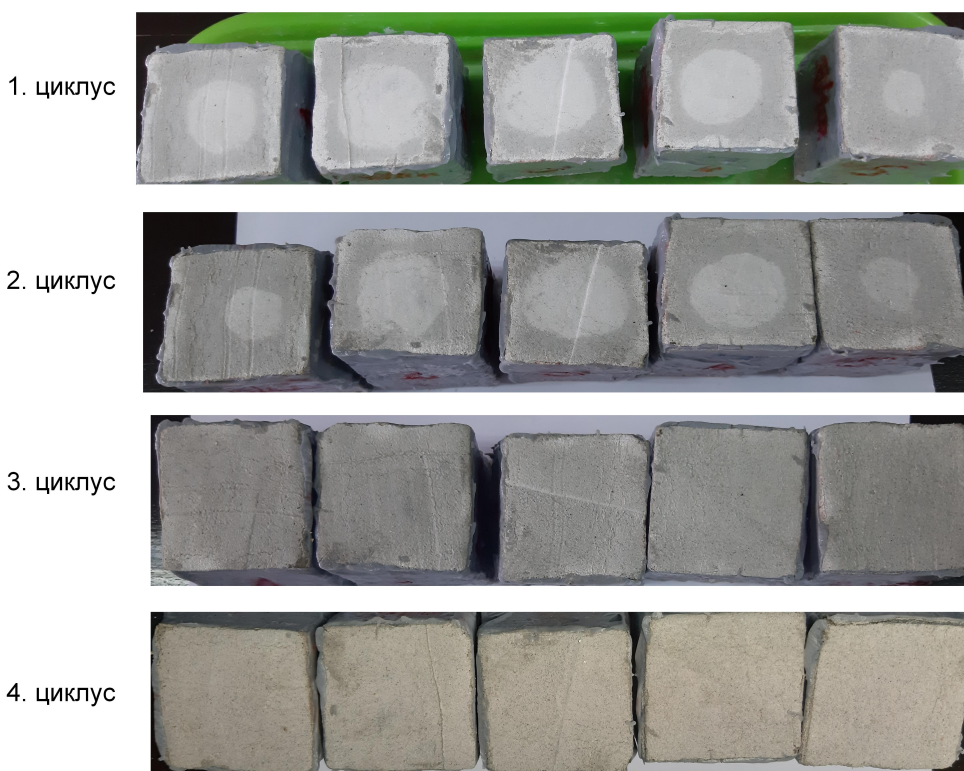
На узорцима типа А након 3. циклуса смрзавања видљиве су прлине. Највидљивије су на узорку бр. 4, а најмање на узорку бр. 1. Са бочне стране узорака бр. 1, 2 и 3 појавила се прлина у слоју епоксида на контакту основног и завршног слоја малтера. На узорку бр. 5 хоризонтална прлина се простирала кроз завршни слој малтера. Код узорака типа В/100 и након трећег циклуса присутна је мрежа финих прлина на површини. Са бочне стране јавља се хоризонтална прлина у слоју епоксида на вези камена и основног слоја малтера. Код узорака типа В/50 након трећег циклуса јавља се појава финих прлина на површини узорака бр. 2 и 3. Након завршетка четвртог циклуса процеси примећени након другог и трећег циклуса се настављају, а прлине на површинама узорака благо увећавају.

6. Испитивање трајности на композитним узорцима

На призматичним узорцима малтера 1/1 након 3. и 4. циклуса подужне прсLINE су још израженије и видљивије, док на узорцима малтера 1/3 и даље није дошло до појаве видљивих оштећења. Код узорка малтера 1/1-20 након 3. циклуса долази до лома по средини једног узорка, а након 4. циклуса до лома и код другог од укупно три тестирана узорка. На узорцима малтера 1/3-40 осим прскања слоја парафина којим су узорци премазани није примећена појава других оштећења.



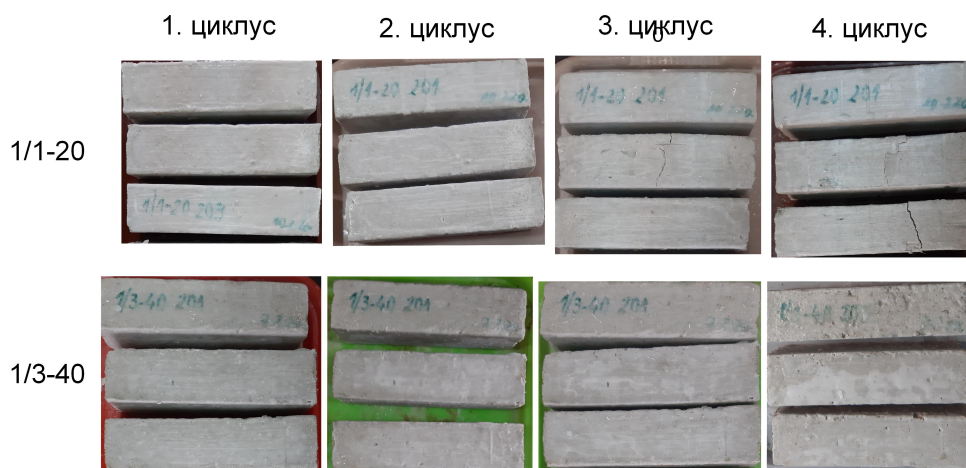
Слика 6.7: Узорци малтера 1/1 и 1/3 након сваког од 4 циклуса смрзавања



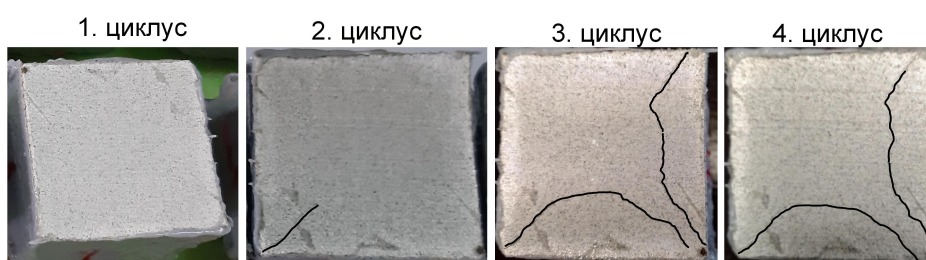
Слика 6.8: Узорци типа В/100 након сваког од 4 циклуса смрзавања

На сликама 6.10 и 6.11 приказан је развој оштећења кроз циклусе на по једном узорку од сваког типа. На сликама 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 и 6.16 приказане су процентуалне промене маса узорка кроз циклусе, у односу на масу водом засићених узорка (измерену након засићења у оквиру 1. циклуса).

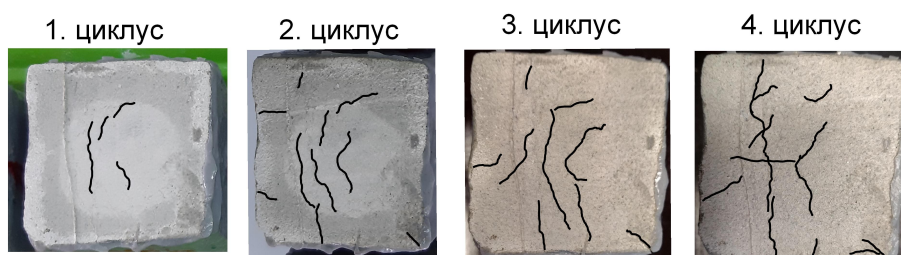
На композитним узорцима типа А и В/100 долази до постепеног повећавања масе узорка кроз циклусе. Оно је највеће након 4. циклуса и износи око 1,5%. Код призматичних малтерских



Слика 6.9: Узорци малтера 1/1-20 и 1/3-40 након сваког од 4 циклуса смрзавања



Слика 6.10: Изглед површине узорка А 4 након сваког циклуса смрзавања



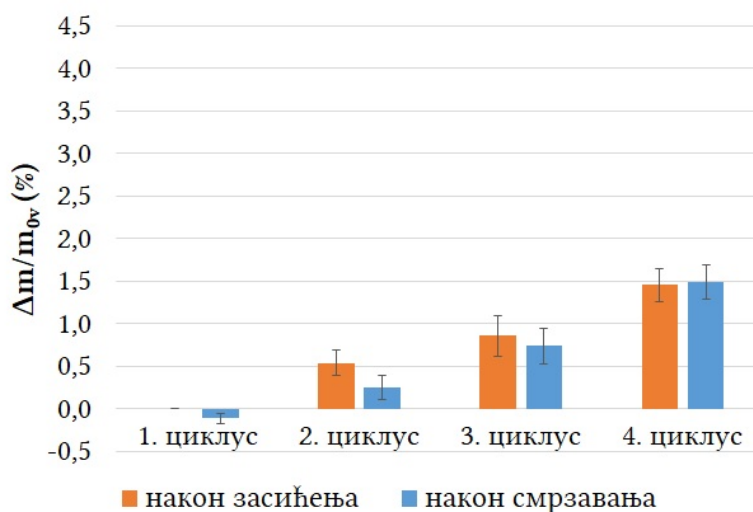
Слика 6.11: Изглед површине узорка В/100 2 након сваког циклуса смрзавања

узорака за основни слој ово повећање је такође највеће након 4. циклуса и износи око 1% за малтер 1/3 и око 1,5% за малтер 1/3-40. Код узорака за завршни слој ово увећање је веће и износи око 3,2% за малтер 1/1 и око 4% за малтер 1/1-20.

Постепено увећавање способности упијања узорака може се објаснити појавом прслина унутар узорака које се континуирано развијају кроз циклусе, као што је то приказано на претходним фотографијама. Код композитних узорака типа В/50 такође долази до постепеног пораста масе узорака, али је оно током прва три циклуса врло мало (мање од 0,5%), док је у 4. циклусу нешто веће (око 1%), али је и даље ниже у односу на друга два типа испитиваних композитних узорака.

Промена механичких својстава узорака излаганих циклусима смрзавања и одмрзавања праћена је кроз испитивање чврстоћа при притиску на половинама призматичних узорака и чврстоће приањања на композитним узорцима. Резултати испитивања на референтним узорцима и узорцима испитиваним на отпорност на дејство мрза приказани су у табели 6.3, где је: $f_{p,ref}$ - чврстоћа при притиску референтних малтерских узорака при старости од 90 дана, f_p - чврстоћа при притиску малтерских узорака након цикличног смрзавања и

одмрзавања, $f_{ad,ref}$ - чврстоћа приањања референтних композитних узорака, f_{ad} - чврстоћа приањања композитних узорака након цикличног смрзавања и одмрзавања, f/f_{ref} - однос чврстоће при притиску или чврстоће приањања узорака излаганих цикличном смрзавању и одмрзавању и референтних узорака.



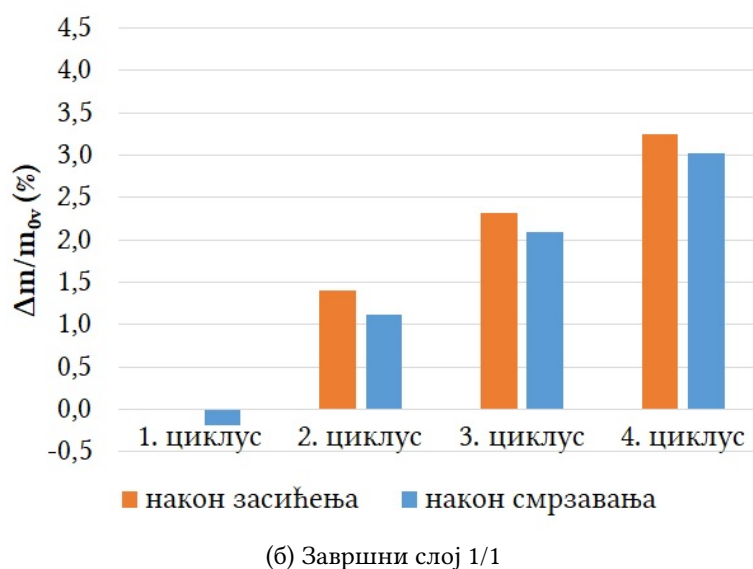
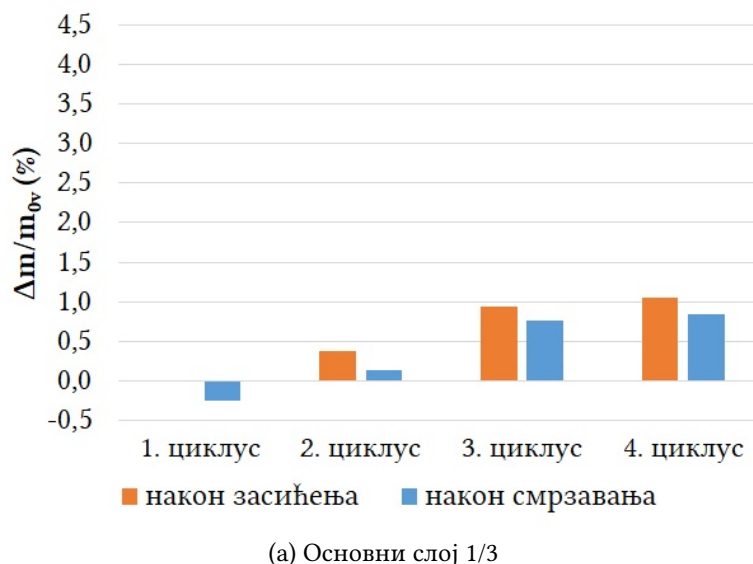
Слика 6.12: Промене масе узорака типа А током циклуса смрзавања и одмрзавања

Табела 6.3: Резултати испитивања механичких својстава узорака излаганих цикличном смрзавању и одмрзавању

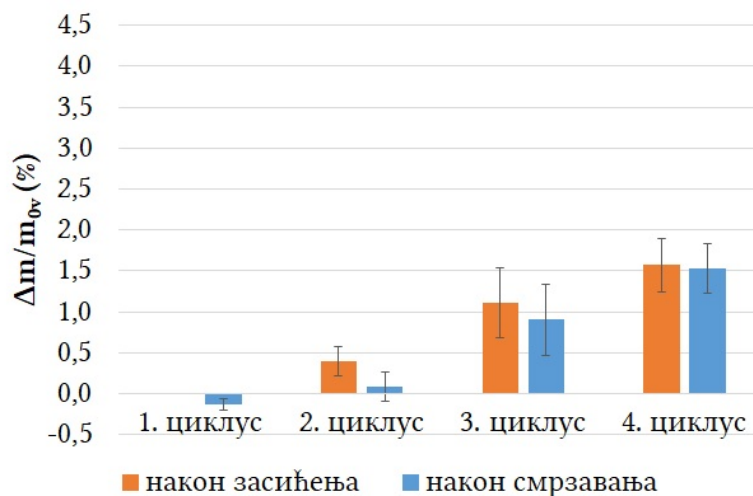
Ознака типа	$f_{p,ref}$ (МПа)	f_p	$f_{ad,ref}$ (кПа)	f_{ad} (кПа)	f/f_{ref}
А	-	-	36,6	33,6	0,92
1/3	1,58	0,61	-	-	0,39
1/1	2,29	0,33	-	-	0,14
В/100	-	-	6,8	7,9	1,16
1/3-40	2,43	0,79	-	-	0,32
1/1-20	2,02	0,43	-	-	0,21
В/50	-	-	9,7	35,6	3,67

Уз приказане резултате мора се напоменути да су призматични узорци малтера сушени на собној температури, да приликом сушења у сушници не би дошло до топљења парафина. На жалост, узорци нису били довољно осушени у тренутку испитивања, па је и то узрок нижих вредности чврстоћа при притиску ових узорака. Код узорка малтера 1/1 непосредно пре испитивања чврстоће при притиску дошло је до раслојавања узорка по линији карбонатизације, као што је то приказано на слици 6.17.

Што се тиче испитивања приањања, код референтних узорака типа А до лома је долазило по контакту између основног и завршног слоја малтера. Након испитивања отпорности ових узорака на дејство мрза до лома је долазило кроз завршни слој 1/1, или комбиновано преко слоја 1/1 и слоја лепка. Код референтних узорака типа В/100 до лома је долазило на вези између камена и основног слоја малтера, или на вези између два слоја малтера (основног и завршног). Након испитивања отпорности ових узорака на дејство мрза до лома је долазило кроз слој малтера 1/1-20. На површини лома биле су приметне прслине које прате оне које су се појављивале на бочним странама узорка. При испитивању референтних узорака за тип В/50 до лома је долазило на вези камена и основног слоја малтера. Код узорака који су испитивани на дејство мрза до лома долази кроз завршни слој малтера. Примери лома сваког од појединачних типова узорака приказани су на слици 6.18.

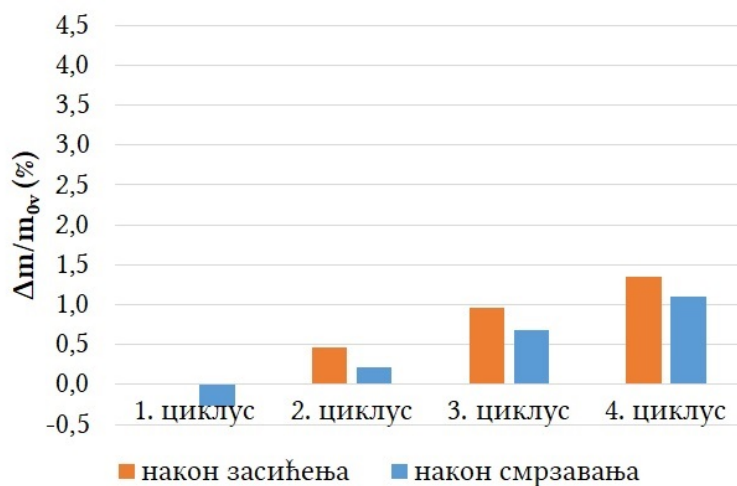


Слика 6.13: Промене масе узорака малтера 1/3 и 1/1 током циклуса смрзавања и одмрзавања

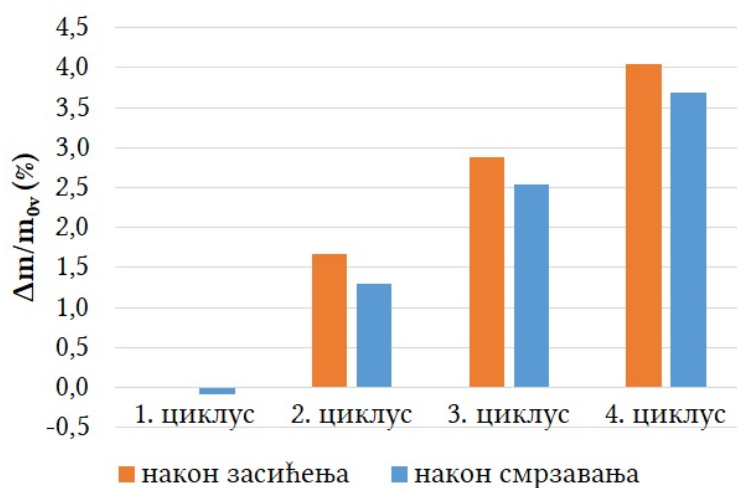


Слика 6.14: Промене масе узорака типа В/100 током циклуса смрзавања и одмрзавања

Код узорака типа А и В/100 добијене су сличне вредности чврстоће приањања на обе врсте узорака иако су се типови лома разликовали. У случају узорака типа В/50 више вредности

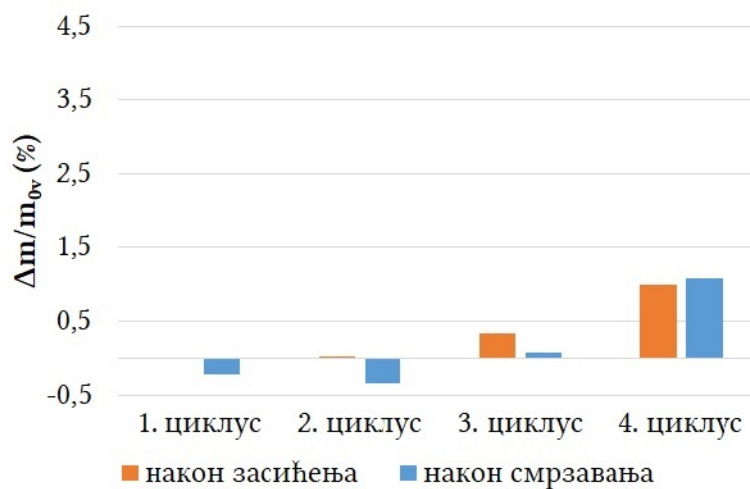


(a) Основни слој 1/3-40

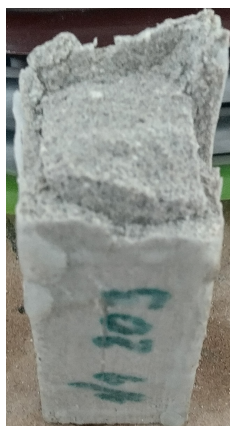


(б) Завршни слој 1/1-20

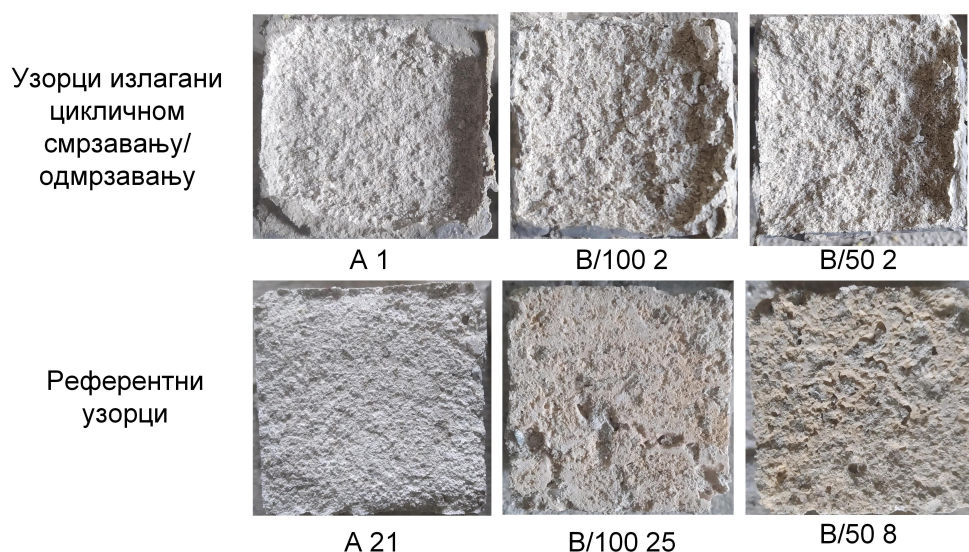
Слика 6.15: Промене масе узорка малтера 1/3-40 и 1/1-20 током циклуса смрзавања и одмрзавања



Слика 6.16: Промене масе узорка типа В/50 током циклуса смрзавања и одмрзавања



Слика 6.17: Узорак малтера 1/1 непосредно пре испитивања чврстоће при притиску



Слика 6.18: Примери лома након испитивања чврстоће приањања узорака испитиваних на отпорност на дејство мрза и одговарајућих референтних узорака

чврстоће приањања добијене су код узорака који су излагани циклусима смрзавања и одмрзавања и оне су сличне вредностима постигнутим на узорцима типа А.

Изразито ниске вредности чврстоће приањања код узорака типа В/100 могу се објаснити ниским вредностима чврстоће при затезању малтера ознаке 1/1-20, посебно када се они негују у влажним условима. Ипак, након цикличног квашења и сушења ових узорака, добијају се више вредности чврстоће приањања, што ће бити приказано у наредном поглављу (6.4).

6.4 Испитивање отпорности на дејство растворљивих соли

На основу прегледа метода примењиваних за испитивање отпорности порозних материјала на дејство растворљивих соли дефинисани су кораци у испитивању у највећој мери по угледу на методу коришћену у оквиру докторске дисертације Terese Diaz Gonçalves [38] (видети табелу А.3 у прилогу А. Димензије узорака износиле су 5×5 cm у основи, при чему су на основу од камена нанета два слоја малтера (основни и завршни) за разлику од

наведеног испитивања где је наношен 1 слој малтера. Узорци су као што је већ објашњено са бочних страна премазани епоксидом, тако да се транспорт воде и паре одвијао у једном правцу. Да би се количина унетих соли задржала на нивоу који бар приближно одговара реалним условима, усвојен је принцип да се со уводи у узорак само у првом циклусу, а да се накнадна квашења узорака врше само дестилованом водом. Као и у наведеном испитивању, коришћени су 10% раствори NaCl и Na₂SO₄. Узорци су зароњени са стране где се налази камен до висине од 10 mm у трајању од 20 минута. Трајање зарањања узорака у раствор соли разликује се од поменутог испитивања у коме је износило 5 минута. Аутор је изабрао овакво трајање да би се ниво раствора соли попео скоро до контакта основе и малтера. На овај начин била је обезбеђена иста количина раствора у слоју малтера, без обзира на тип испитиваног малтера. Због природе камена и испитиваних малтера, у случају испитивања приказаног у дисертацији, овакав начин одређивања трајања контакта узорака са раствором није био могућ. Приликом испитивања својстава појединачних малтера, приметна је велика разлика у коефицијентима капиларног упијања малтера са додатком зеолита и референтних малтера. Ипак, коначне вредности упијања су биле блиске за све малтере истог типа. Из тог разлога, одабрано време одговарало је засићењу свих узорака, што би требало да доведе до приближно истих количина соли у сваком од узорака.

С обзиром на то да је показано да се оштећења услед присуства NaCl развијају у највећој мери током промена релативне влажности, док се оштећења услед присуства Na₂SO₄ развијају у највећој мери током промена температура којима су изложени узорци, циклуси у поменутом раду су осмишљени тако да обухватају обе појаве. Првих 24 ч. након урањања узорака, они су неговани на T=20°C и RH=50%. Наредних 16 часова узорци су сушени при T=40°C и RH=20%, праћених са 8 часова чувања на T=20°C и RH=50%. Ова два корака понављана су циклично, све док најмање 80% воде која је уведена у узорак не би испарило. Цео процес је поновљен укупно 5 пута, при чему су у првом циклусу, као што је већ назначено, узорци потапани у раствор соли, а у наредним циклусима у дестиловану воду. Контролни узорци за мешавине А и В/100 потапани су у свим циклусима само у дестиловану воду. Истовремено, ови узорци су испитивани на отпорност према наизменичном квашењу-сушењу.

Након одређивања количине соли која се задржала у композитним узорцима, процентуално приближно иста количина соли је уведена у половине призматичних узорака сачињених од појединачних типова малтера. По три малтерске призме преполовљене су на две приближно једнаке половине, затим премазане епоксидом са бочних страна. Три половине су коришћене за испитивање отпорности на дејство раствора натријум-хлорида, а друге три половине за испитивање отпорности на дејство раствора натријум-сулфата. Циклуси сушења и праћење промена на узорцима спроведено је на исти начин као и код композитних узорака. На завршетку испитивања, одређена је чврстоћа при притиску по једног призматичног узорка за сваки тип малтера.

Укупна количина соли која се задржала у композитним и призматичним узорцима након првог циклуса урањања узорака приказана је у табели 6.4. Маса соли која се задржала у узорку одређена је на основу разлике маса узорка након вађења из посуде са раствором соли и масе сувог узорка, имајући у виду да су приликом испитивања коришћени 10% раствори соли. Резултати су изражени процентуално у односу на масу сувог узорка, и кретали су се између 1,57 и 2,01 % за композитне узорке. Ове вредности одговарају вредностима које се могу наћи у литератури. Код свих типова узорака забележени су прилично уједначени резултати, осим код референтних узорака уроњених у раствор натријум-хлорида. Овде је један узорак (ознаке А11) имао за 55% мању вредност упијања у односу на преостала 4 узорка, што је узроковало високу вредност стандардне девијације за овај тип узорака (1,11 g).

Трајање урањања призматичних узорака у раствор одговарајуће соли варирало је од мешавине до мешавине, да би се остварила што приближнија вредност процентуалног присуства соли у узорку у односу на масу узорка, узимајући у обзир резултате остварене на композитним узорцима. Код малтерских мешавина за основни слој, махом је достигнуто zasiћење узорака, пре него што је уведена циљана вредност количине соли у узорак. Код мешавина за завршни слој време урањања кретало се између 30 минута (за мешавину 1/1-20) и 80 минута (за мешавину 1/1).

Током трајања испитивања редовно је мерена маса узорака и визуелно (фотографски) су бележене промене на површини узорака. Након завршетка испитивања извршено је снимање површина узорака коришћењем микроскопа Omni Core, произвођача Ash. По један узорак од сваког типа је након 1. и 5. циклуса пресечен по вертикалној оси на две половине. Једна половина је затим коришћена за испитивање елементарног састава по слојевима коришћењем методе XRF. За елементарну анализу узорака коришћен је Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ XRF спектрометар. Границе детекције за хлор и сумпор су 60 mg/kg (ppm) и 70 mg/kg (ppm), редом.

Промене у минералашком саставу на крају испитивања праћене су уз помоћ SEM-а. Испитивање је спроведено на другој половини узорка коришћеног у XRF анализи, на Универзитету примењених уметности у Бечу, у оквиру Института за уметност и технологију. Ово испитивање је извршено на уређају FEI Quanta FEG 250. Микрографије су снимане коришћењем методе позадинског расејања са $100\times$ увећањем, у централном делу узорка, у мери која је била неопходна за обухватање оба слоја малтера и површине камена. Квантитативна анализа коришћењем SEM-EDX извршена је на свакој од микрографија. На оним микрографијама на којима је примећен повећај садржај Cl или S снимљене су и микрографије са већим увећањем. Коришћен је EDX детектор EDAX Octane Elect, а за квантификацију резултата софтвер Genesisâ.

На преосталим узорцима је након завршетка испитивања уклоњен слој соли са површине, а затим извршено испитивање чврстоће приањања коришћењем "pull-off" методе.

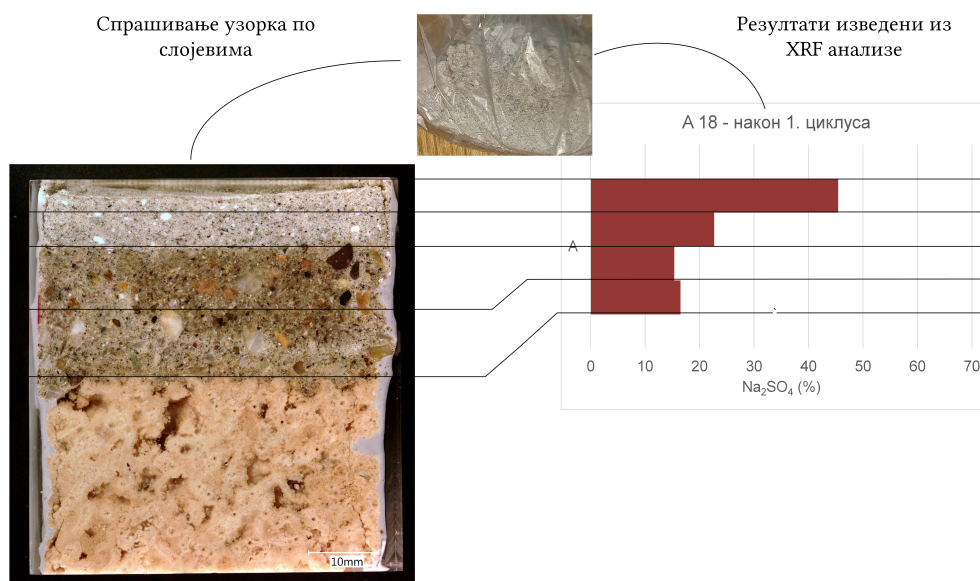
Узорци за испитивање расподеле количине соли по висини добијени су тако што је изабрани узорак прво пресечен бонсеком по висини на две половине. Из једне половине су прво коришћењем турпије за дрво добијени спрашени узорци, по два из сваког слоја малтера (2 узорка из завршног слоја, сваки добијен спрашивањем слоја дебљине 5 mm и 2 узорка из основног слоја, сваки добијен спрашивањем слоја дебљине 10 mm - слика 6.19). Разлика у дебљинама слојева коришћених за ово испитивање, последица је разлика у величини најкрупнијег зрна агрегата. Узорци узети из основног слоја су додатно просејани кроз сито отвора 0,5 mm да би се постигла већа хомогеност узорка, изостављањем најкрупнијих зрна агрегата. Уколико је на површини узорака дошло до појаве ефлоресценције или оштећења површинског слоја малтера, со или оштећени малтер су уклоњени пре сечења узорака и посебно је одређена њихова маса и количина соли у њој.

Друга вертикална половина ових узорака искоришћена је за мерења уз помоћ SEM анализе. Од њих су прво коришћењем различитих третмана формирани полирани узорци дебљине 28 mm. На њима је извршено снимање микроструктуре и производа насталих као последица дејства растворљивих соли коришћењем позадинског расејања.

Пошто ни хлор ни сумпор нису елементи који су се налазили у саставу испитиваних малтера пре увођења соли, на основу количине ових елемената у сваком од слојева и познавања њихових моларних маса (Cl - 35,500 g/mol, S - 32,065 g/mol), као и моларних маса молекула NaCl

6. Испитивање трајности на композитним узорцима

(58,442 g/mol) и Na_2SO_4 (142,040 g/mol), из пропорције је одређена процентуална расподела соли по висини узорка у односу на укупну масу соли која се у тренутку испитивања налазила у узорку.



Слика 6.19: Приказ начина формирања узорка и приказивања резултата у оквиру методе испитивања XRF

Табела 6.4: Количина соли по узорку

Ознака мешавине	Тип соли	Просечна вредност \pm С.Д. (g)	У односу на масу узорка (%)
A	NaCl	3,50 \pm 1,11	1,57
1/3	NaCl	2,44 \pm 0,04	1,03
1/1	NaCl	3,12 \pm 0,06	1,75
B/100	NaCl	4,38 \pm 0,23	1,90
1/3-40	NaCl	3,87 \pm 0,02	1,65
1/1-20	NaCl	3,36 \pm 0,48	2,08
B/50	NaCl	4,48 \pm 0,57	2,01
A	Na_2SO_4	4,27 \pm 0,60	1,98
1/3	Na_2SO_4	2,43 \pm 0,04	1,06
1/1	Na_2SO_4	3,35 \pm 0,02	1,88
B/100	Na_2SO_4	4,53 \pm 0,15	1,93
1/3-40	Na_2SO_4	3,87 \pm 0,02	1,71
1/1-20	Na_2SO_4	3,43 \pm 0,10	2,01
B/50	Na_2SO_4	3,95 \pm 0,45	1,75

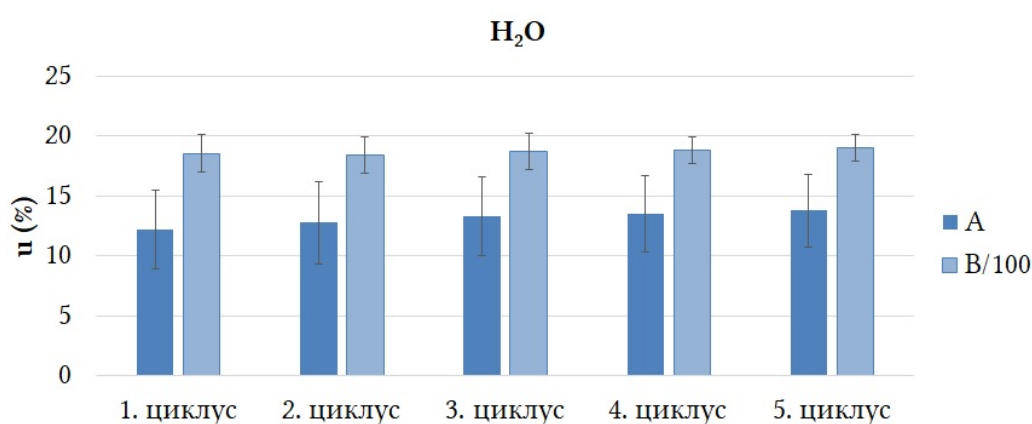
6.4.1 Резултати испитивања након увођења NaCl

На сликама 6.20 и 6.21 приказане су просечне вредности упијања са стандардним девијацијама композитних узорка третираних водом и раствором натријум-хлорида. На слици 6.22 приказани су резултати упијања два призматична узорка испитиваних малтера третираних раствором натријум-хлорида.

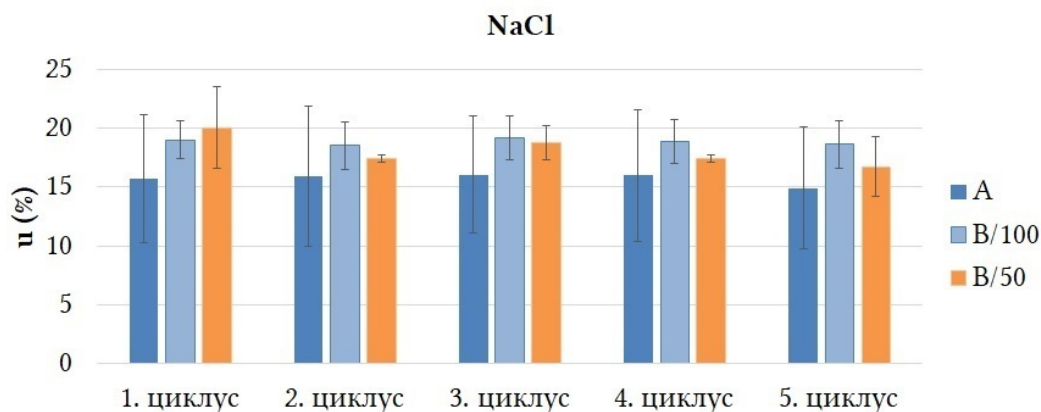
6. Испитивање трајности на композитним узорцима

Резултати испитивања упијања воде композитних узорка показују да су вредности упијања прилично уједначене кроз циклусе, са благим трендом пораста у 4. и 5. циклусу потапања. Вредности стандардних девијација се такође мало мењају кроз циклусе. Просечне вредности упијања узорка А кретале су се између 12,2% и 13,8%, а узорка В између 18,4% и 19,0%.

Када су композитни узорци урођени у раствор натријум-хлорида, вредности упијања се такође мало мењају кроз време. Вредности упијања код узорка А више су за око 3% у односу на упијање воде, док је код узорка В/100 разлика занемарљива. Вредности упијања код узорка В/50 кретале су се између 16,8% и 20,1%. Код појединачних призматичних узорка третираних натријум-хлоридом измерене вредности упијања такође мало варирају између циклуса. Једини изузетак је мешавина 1/1-20 јер је у 1. циклусу била у краћем контакту са раствором што је претходно објашњено. Измерене вредности упијања појединачних малтера одговарају вредностима приказаним у поглављу 5.2.6.

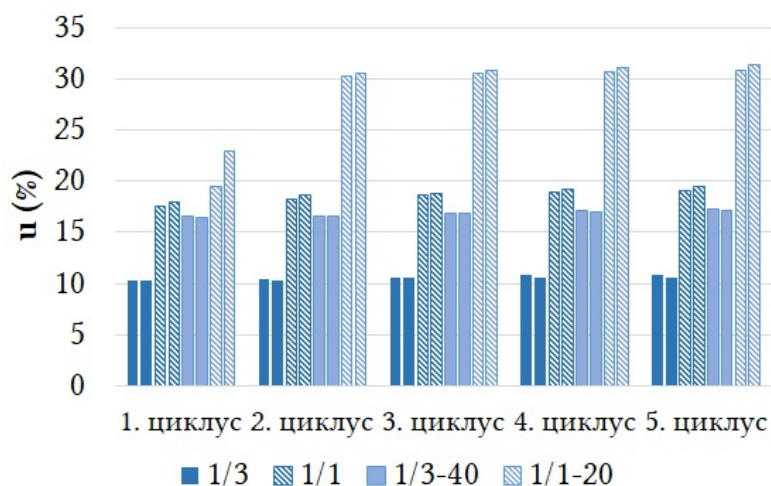


Слика 6.20: Упијање воде кроз циклусе композитних узорка изложених дејству воде



Слика 6.21: Упијање воде кроз циклусе композитних узорка изложених дејству раствора натријум-хлорида

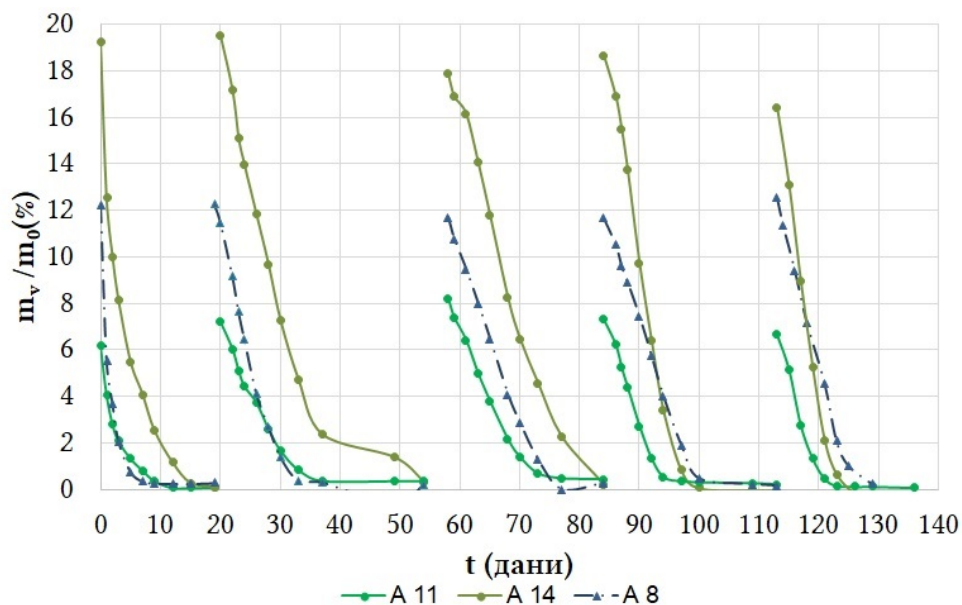
На сликама 6.23, 6.25 и 6.27 упоредно су приказани резултати сушења репрезентативних композитних узорка третираних натријум-хлоридом и узорка урањаних само у дестиловану воду. На свакој од слика приказани су резултати промене масе воде изражени у односу на масу сувог узорка (у процентима). Узорци изложени цикличном квашењу и сушењу дестилованом водом у овом случају сматрају се референтним узорцима и приказани су са црта-тачка-црта линијом. Резултати мерења у другом циклусу представљају дуже периоде сушења у односу на све остале циклусе. У овом периоду у комори се налазио највећи број



Слика 6.22: Упијање воде кроз циклусе призматичних узорака малтера изложених дејству раствора натријум-хлорида

узорака истовремено, па су циљане температуре спорије достигане у односу на друге циклусе. Из тог разлога овај циклус није узиман у обзир приликом анализе периода сушења.

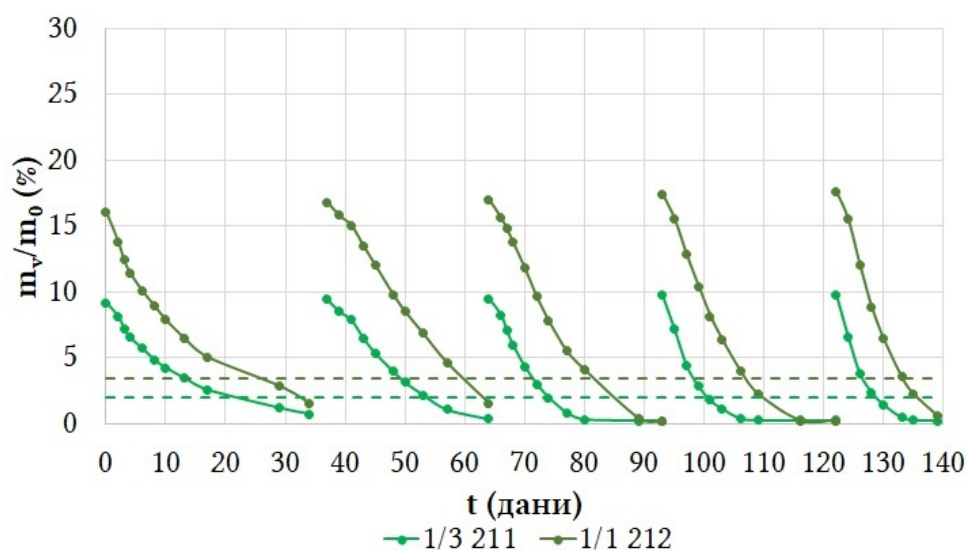
Код узорака типа А, од две приказане криве узорака третираних раствором натријум-хлорида један од приказаних узорака (А11) је одступао од осталих са скоро за 50% мањим упијањем. Трајање сушења овог узорка кретало се између 10 и 15 дана у различитим циклусима. Трајање сушења другог узорка из ове серије (а и свих осталих узорака) била су дужа и кретала су се између 8 и 19 дана, са тенденцијом скраћења периода сушења у 4. и 5. циклусу. Референти узорци за ову мешавину имали су период сушења у трајању од 3 дана (током 1. циклуса) до 10-15 дана у осталим циклусима.



Слика 6.23: Сушење изабраних узорака ознаке А изложених дејству раствора натријум-хлорида

На слици 6.24 приказане су криве сушења одабраних призматичних узорака малтера 1/3 и 1/1, а на слици 6.26 криве сушења малтера 1/3-40 и 1/1-20 третираних раствором натријум-хлорида.

Испрекиданим линијама приказане су вредности које одговарају 20 процената од укупне масе воде у узорку, јер је на почетку испитивања усвојено да се са новим циклусом може почети када се узорци осуше 80% или више. У случају призматичних узорака, први циклус кореспондира са другим циклусом композитних узорака, и као што је већ објашњено не узима се у разматрање приликом анализе трајања циклуса. За малтер 1/3 трајање процеса сушења се кретало између 8 и 21 дана. Примећено је постепено скраћивање периода сушења, које је израженије у последња два циклуса. Код малтера 1/1 трајање сушења се кретало између 11 и 25 дана са сличним трендом скраћења трајања циклуса кроз време. Дакле, може се закључити да је трајање процеса сушења било благо продужено за призматичне малтерске узорке у односу на композитне узорке направљене од ових малтерских мешавина и камене подлоге, када су третирани раствором натријум-хлорида.

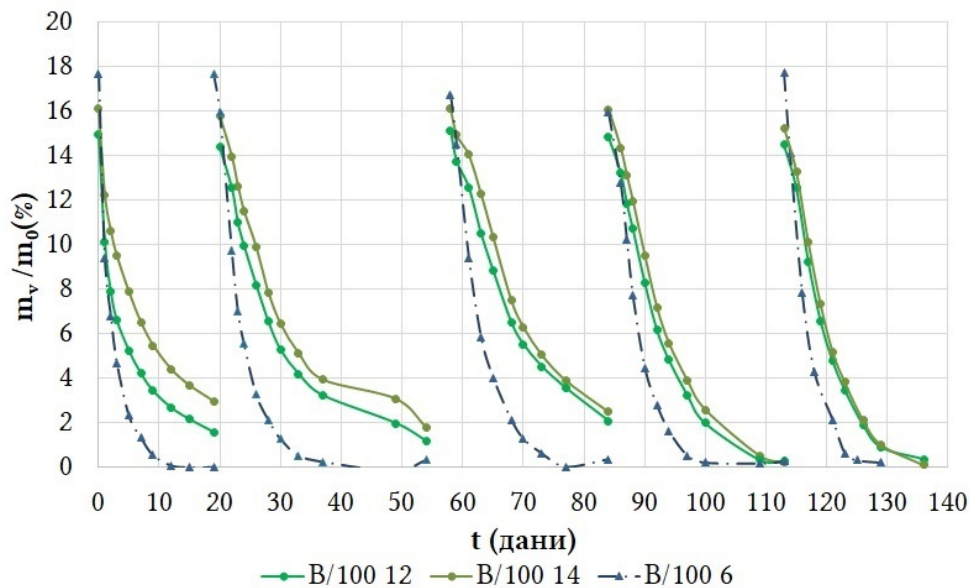


Слика 6.24: Сушење изабраних узорака малтера 1/3 и 1/1 изложених дејству раствора натријум-хлорида

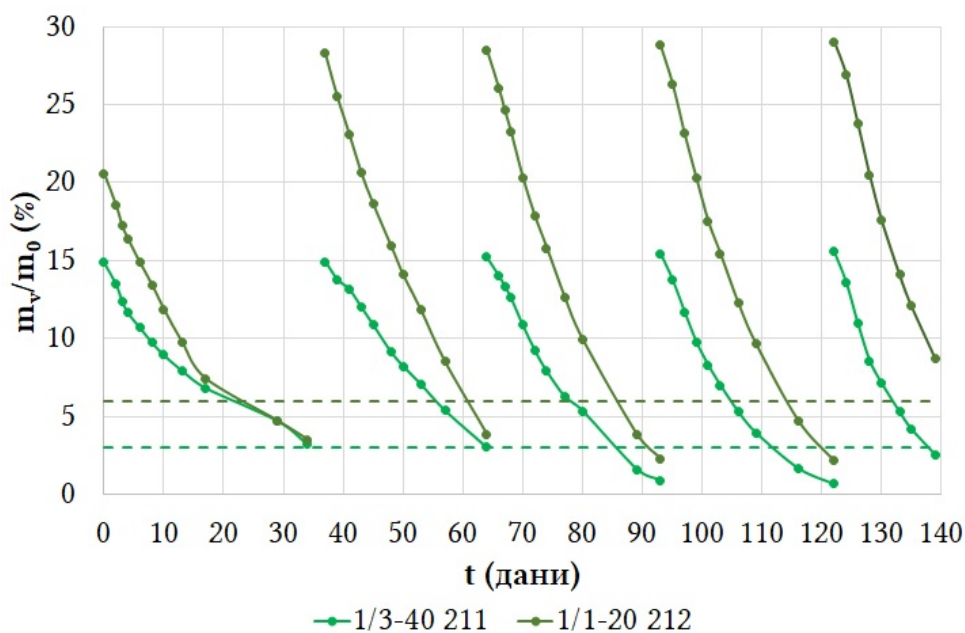
Код узорака типа В/100, сви узорци третирани са раствором натријум-хлорида, показују слично понашање. Период сушења трајао је од 12 до 20 дана, при чему долази до скраћивања периода током последња два циклуса. Референти узорци за овај тип узорака сушили су се у периоду од од 5 до 10 дана, при чему је најкраћи период сушења остварен у првом и последњем циклусу. Сушење узорака типа В/50 могуће је поредити са референтним узорком само у првом циклусу, где су постигнути скоро истоветни резултати и период сушења је трајао око 12 дана. У осталим циклусима период сушења варирао је између 10 и 20 дана, при чему је краће време остварено током 4. и 5. циклуса.

Сушење појединачних малтерских узорака трајало је од 17 до 34 дана за мешавину 1/3-40 и око 20 дана за мешавину 1/1-20. Као и код узорака типа А, сушење појединачних малтерских узорака трајало је дуже у односу на композитне узорке направљене са истим типом малтера.

На сликама 6.28 и 6.29 приказана је расподела натријум-хлорида по висини испитиваних композитних узорака типа А и В/100, изражена у процентима. Испитивање је вршено на узорку који је био изложен само циклусу урањања у раствор натријум-хлорида и на узорку који је био изложен и додатним урањањима у дестиловану воду. Код узорака типа А забележено је очекивано понашање, највећи удео соли нашао се у површинском слоју већ при завршетку 1. циклуса. Након завршетка свих 5. циклуса дошло је до мало другачије прерасподеле соли. Део соли је уклоњен са узорка у виду ефлоресценције, а преостала



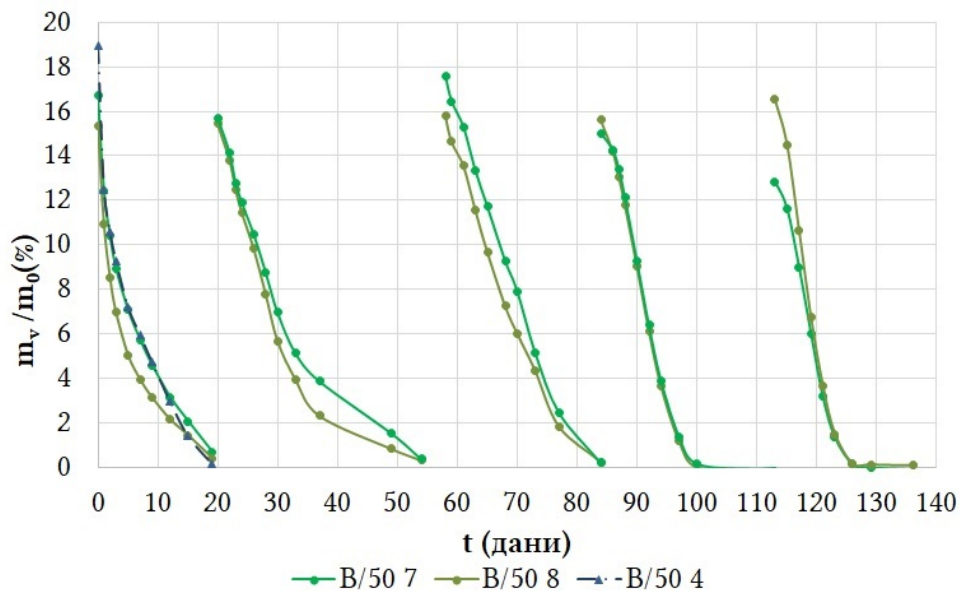
Слика 6.25: Сушење изабраних узорака ознаке В/100 изложених дејству раствора натријум-хлорида



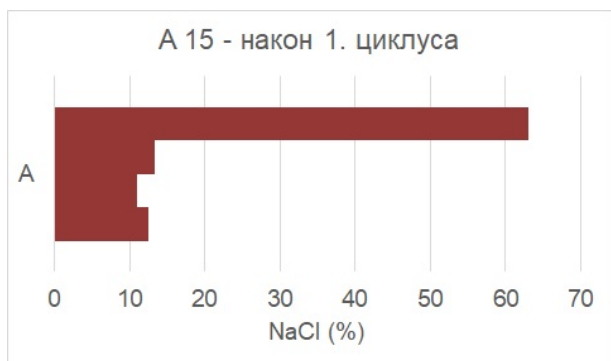
Слика 6.26: Сушење изабраних узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20 изложених дејству раствора натријум-хлорида

количина соли у узорку је наглашеније повучена ка вишим слојевима, тј. долази до повећања присуства соли у доњем делу завршног слоја, а њеном смањењу у доњем слоју основног слоја малтера.

Код узорака типа В/100 ситуација је нешто другачија. Иако се после 1. а посебно након 5. циклуса највећи проценат соли задржао у горњем делу завршног слоја малтера, ова појава није толико изражена у односу на остале слојеве као што је то случај код узорака типа А. Након 1. циклуса со је скоро равномерно распоређена по слојевима. Након 5. циклуса око 40% од укупне измерене количине соли налазио се у најгорњем слоју, док се око 50% задржало у слојевима око контакта између два слоја (доњем слоју завршног слоја и горњем слоју основног слоја малтера).



Слика 6.27: Сушење изабраних узорак ознаке В/50 изложених дејству раствора натријум-хлорида

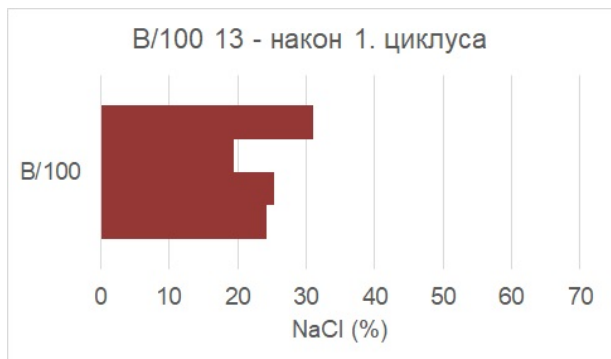


(а) Узорак након завршетка 1. циклуса



(б) Узорак након завршетка 5. циклуса

Слика 6.28: Расподела натријум-хлорида по висини узорак типа А



(а) Узорак након завршетка 1. циклуса

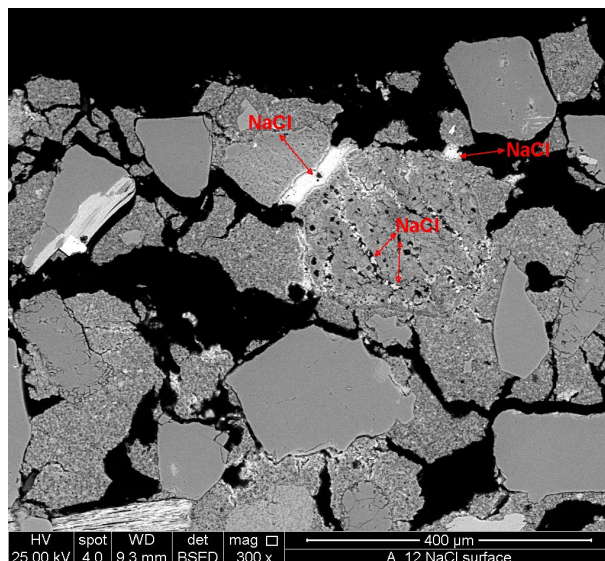


(б) Узорак након завршетка 5. циклуса

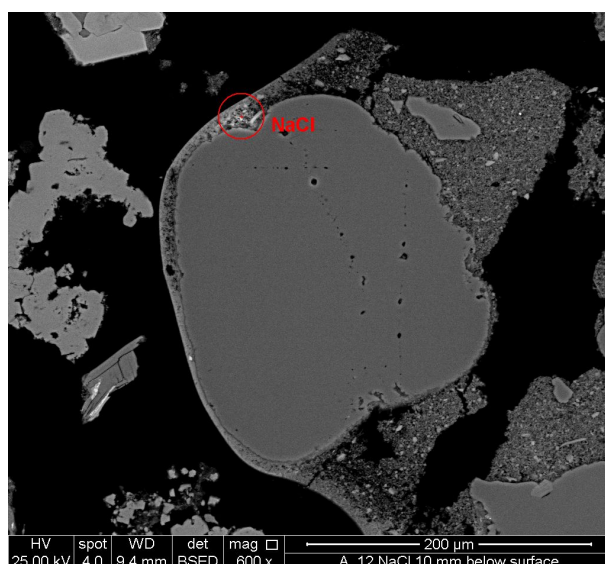
Слика 6.29: Расподела натријум-хлорида по висини узорак типа В/100

Према резултатима SEM анализе, у узорку А 12 након завршетка испитивања и уклањања соли са површине, детектована је врло мала количина соли, која је у највећој мери концентрисана

у горњим слојевима узорка. Примери места задржавања соли у узорку приказане су на сликама 6.30 и 6.31.



Слика 6.30: Натријум-хлорид на површини узорка А 12 (SEM микрографија)

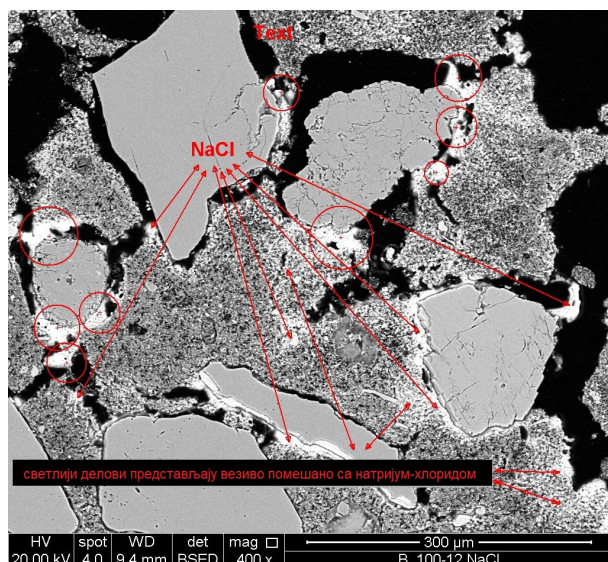


Слика 6.31: Натријум-хлорид у унутрашњости спољашњег слоја малтера у узорку А 12 (SEM микрографија)

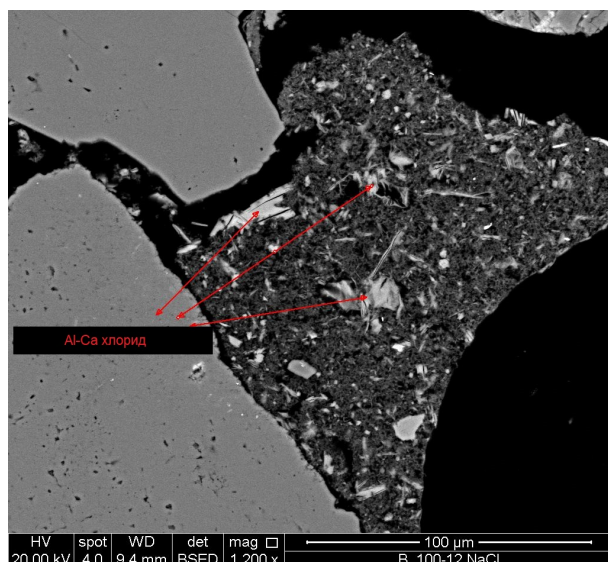
У узорку В/100 12 након завршетка испитивања показано је да се највеће проценат соли задржао у горњим слојевима малтера. Примери места задржавања соли у узорку приказане су на сликама 6.32 и 6.33.

За разлику од референтног узорка, у узорку направљеном коришћењем матера са додатком зеолита долази до реакције између јона хлора и производа пуцоланске реакције зеолита. Детаљ приказан на слици 6.33 снимљен је у горњем делу основног слоја малтера.

Након анализе фотографске документације (изабране фотографије приказане су у прилогу Г) може се констатовати да након завршетка 1. циклуса на узорку ознаке А 11 није приметна никаква промена на површини. Са друге стране већ након 1. дана 1. циклуса приметна је блага ефлоресценција на површини узорка А 14, која се само увећавала до завршетка овог циклуса и у потпуности прекрила површину узорка. Ипак, цикличне промене влаге довеле су до



Слика 6.32: Натријум-хлорид на површини узорка В/100 12 (SEM микрографија)

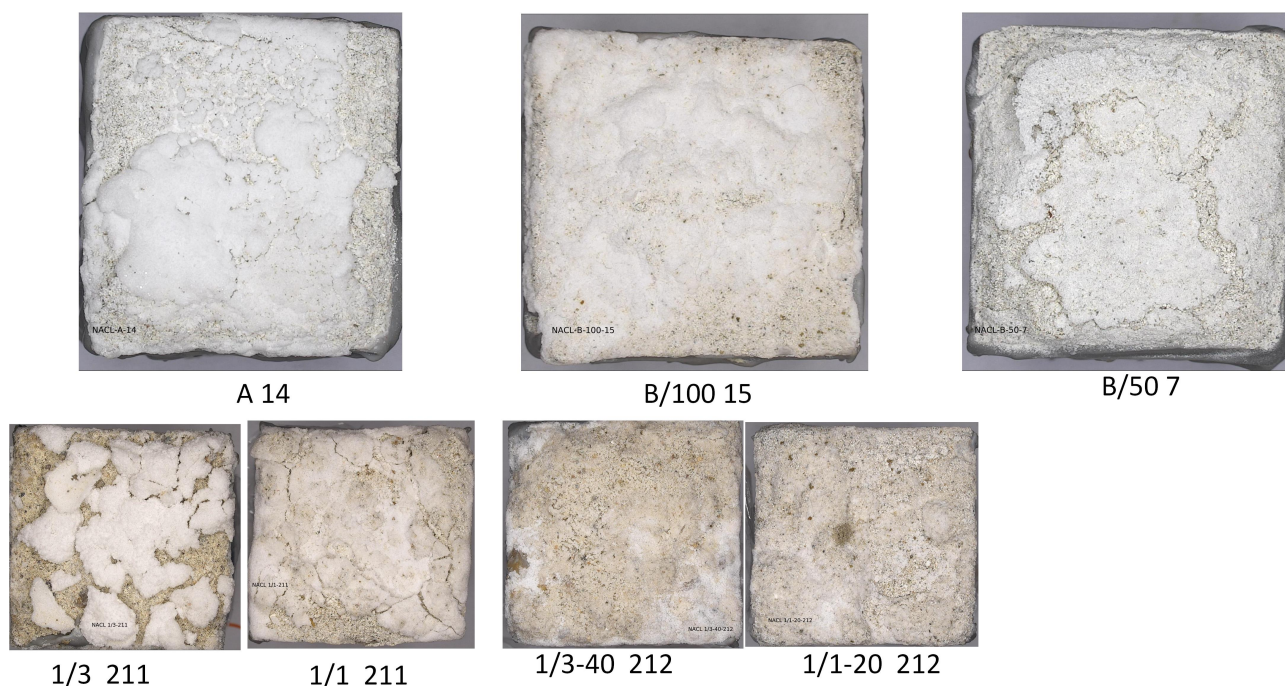


Слика 6.33: Калцијум-алуминијум-хлорид у унутрашњости завршног слоја малтера у узорку В/100 12 (SEM микрографија)

рекристализације соли унутар узорка, тако да је на почетку 3. циклуса приметна појава танког слоја ефлоресценције на једној половини узорка. У исто време иако на површини узорка А 11 и даље нема појаве кристала соли, у току 2. циклуса долази до појаве оштећења на површини узорка, која се само продубљују до краја испитивања. На узорку А 14 нису приметна никаква оштећења на површини ни након 5. циклуса. Једине промене су у рекристализацији и груписању соли на површини узорка, која је након завршетка испитивања прекривала 70% укупне површине узорка. На слици 6.34 приказани су примери композитних узорака и малтерских призми након завршетка петог циклуса. Појава ефлоресценције на појединачним малтерским узорцима приметна је такође одмах на почетку, већ након 2. дана 1. циклуса сушења. На узорцима малтера 1/3 није дошло до појаве оштећења до завршетка испитивања, док су се на узорцима малтера 1/1 прва оштећења појавила средином 3. циклуса.

Оба изабрана узорка типа В/100 показују слично понашање. Прва појава ефлоресценције приметна је већ након 1. дана 1. циклуса и покрива око 80% површине. До краја 1. циклуса количина соли на површини узорака се повећавала и прекрила у танком слоју целокупну

6. Испитивање трајности на композитним узорцима



Слика 6.34: Изглед композитних и малтерских узорка након завршетка испитивања отпорности на дејство раствора NaCl

површину узорка. Током наредних циклуса долази до поновног растварања соли и њене прекристализације на површини узорка. Крајем 3. циклуса приметна су оштећења на површини узорка и почетак љуспања најгорњег слоја малтера. Након завршетка 5. циклуса целокупна површина узорка је прекривена слојем соли. Након уклањања слоја соли на површини узорка нису откривене прслине или пукотине. Мањи део површине малтера повучен је заједно са уклањањем соли.

Узорци типа B/50 током прва 3 циклуса понашали су се слично узорцима типа B/100. Већ након 1. дана 1. циклуса на површини узорка приметна је ефлоресценција у одређеном проценту, која се током циклуса повећавала. Након поновног увођења воде у узорке долазило је до прекристализације соли са површине, али и поновне појаве ефлоресценције након сушења. Међутим, током четвртог циклуса долази до појаве пукотина на површини узорка и њиховог постепеног бубрења. До краја петог циклуса, површински слој малтера је спрашен и набубрен и приликом окретања узорка за 90° овај део материјала је отпао са површине.

У случају призматичних малтерских узорка понашање се разликује код малтера за основни и завршни слој. Само у случају малтера 1/3 дошло је до појаве ефлоресценције на површини узорка већ током првог циклуса. Ниво соли на површини се увећавао током циклуса и приметан је и након завршетка петог циклуса, а на бочним странама узорка нису била приметна никаква оштећења. Код узорка малтера 1/3-40 није долазило до видљиве појаве ефлоресценције на површини узорка, али је дошло до оштећења малтера на површини, тачније његовог уситњавања и одвајања од остатка узорка. Такође, на бочним странама узорка долазило је до помало неочекиваног пробијања соли кроз слој епоксида. Код узорка малтера за завршни слој 1/1 и 1/1-20 такође долази до постепеног појављивања слоја кристализоване соли, али током другог и посебно трећег циклуса. У случају малтера 1/1-20 приликом поновног увођења воде у узорке долазило би до скоро потпуне рекристализације соли на површини узорка, тако да није долазило до стварања већег слоја соли током сушења. У случају малтера 1/1 на површини након петог циклуса је видљива већа количина соли, али и појава прслина и одвајање делова малтера са површине узорка.

У табели 6.5 приказани су резултати испитивања чврстоће приањања на композитним узорцима и чврстоће при притиску на малтерским узорцима након завршетка петог циклуса испитивања. Као референтни резултати за чврстоћу приањања усвојене су вредности добијене на узорцима који су излагани цикличном квашењу и сушењу, али уз коришћење само дестиловане воде (без увођења соли у узорке). Ови резултати су неколико пута већи од вредности остварених на узорцима који нису третирани ни на који начин при старости од 90 дана. Из тог разлога добијене вредности чврстоће приањања код узорака типа А који су излагани дејству раствора NaCl чине 34% од вредности измерене на референтним узорцима. Код узорака типа В до лома је долазило приликом постављања опреме за испитивање кроз површински слој малтера 1/1-20.

С обзиром на то да призматични малтерски узорци нису били испитивани при наизменичном квашењу и сушењу, добијене вредности чврстоћа при притиску након завршетка петог циклуса упоређене су са вредностима добијеним на узорцима при старости од 90 дана. Чврстоћа при притиску малтерских узорака за мешавину 1/3 била је за 58% виша у односу на чврстоћу ових малтера при старости од 90 дана, док је код малтера 1/1 остварена приближно иста вредност као код референтног узорка. Остварена вредност чврстоће при притиску на узорцима малтера 1/3-40 износила је 1,53 МПа, што чини 63% чврстоће при притиску измерене на референтним узорцима. Међутим, ова вредност одговара вредностима чврстоће при притиску малтера 1/3-40 при старости од 90 и 180 дана при комбинованим условима неге. Слично, на узорцима 1/1-20 остварена је приближно иста вредност као на узорцима испитаним при старости од 180 дана при комбинованим условима неге.

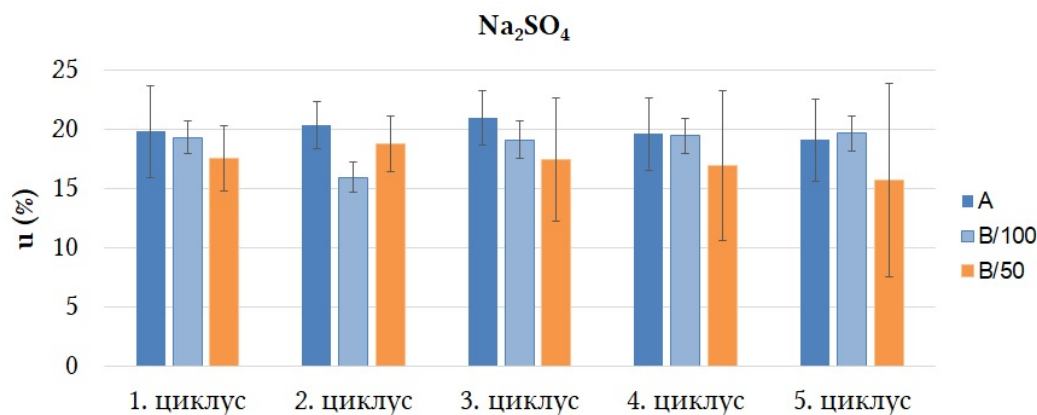
Табела 6.5: Резултати испитивања механичких својстава узорака третираних у раствору NaCl

Ознака типа	$f_{p,ref}$ (МПа)	f_p	$f_{ad,ref}$ (кПа)	f_{ad} (кПа)	f/f_{ref}
А	-	-	195	65,7	0,34
1/3	1,58	2,5	-	-	1,58
1/1	2,29	2,25	-	-	0,98
В/100	-	-	286	0	-
1/3-40	2,43	1,53	-	-	0,63
1/1-20	2,02	1,81	-	-	0,90
В/50	-	-	9,7	0	-

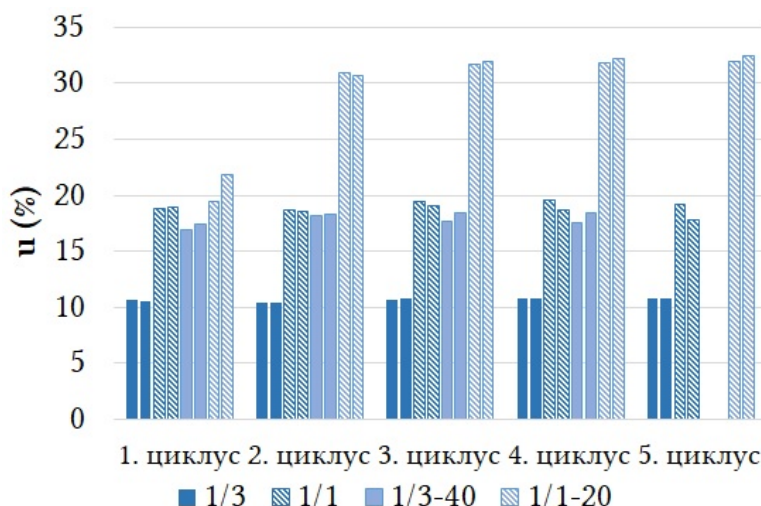
6.4.2 Резултати испитивања након увођења Na₂SO₄

На слици 6.35 приказане су просечне вредности упијања са стандардним девијацијама композитних узорака третираних водом и раствором натријум-сулфата. На слици 6.36 приказани су резултати упијања два призматична узорка испитиваних малтера третираних раствором натријум-сулфата. Вредности упијања код композитних узорака А и В/100 третираних раствором натријум-сулфата су нешто веће него у претходна два случаја. Код узорака А ова разлика износила је око 8% у односу на упијање само воде и око 5% у односу на узорке третиране натријум-хлоридом. Увећање за око 1% примећено је и код узорака В/100, док су се два узорка В/50 различито понашала па није могуће извући јасан закључак.

Благо увећање вредности упијања (до 3%) приметно је и код појединачних узорака малтера након третирања раствором натријум-сулфата у поређењу са узорцима третираним раствором натријум-хлорида. Због приметних оштећења на узорцима малтера 1/3-40, исти су повучени са испитивања након завршетка 4. циклуса.



Слика 6.35: Упијање воде кроз циклусе композитних узорка изложених дејству раствора натријум-сулфата



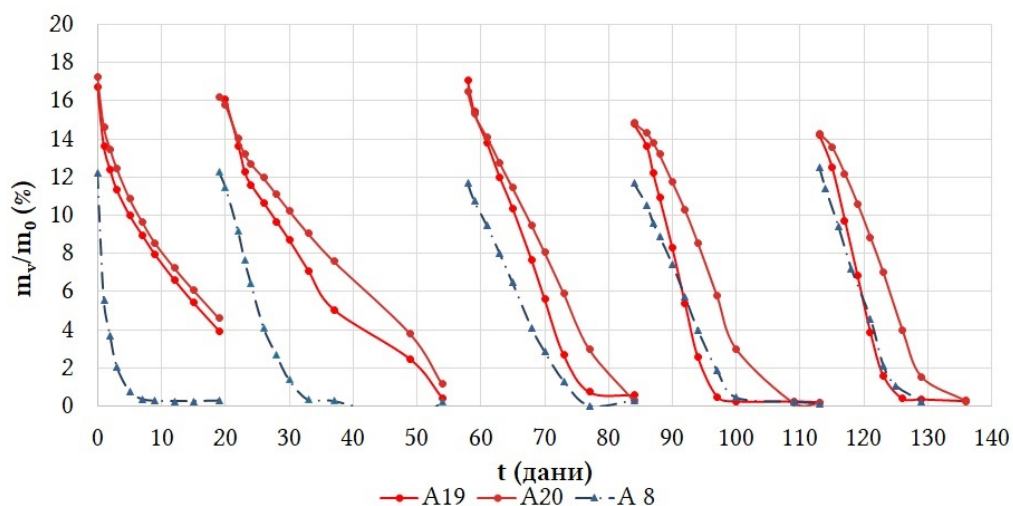
Слика 6.36: Упијање воде кроз циклусе призматичних узорка малтера изложених дејству раствора натријум-сулфата

На сликама 6.37, 6.39 и 6.41 упоредно су приказани резултати сушења репрезентативних композитних узорка третираних раствором натријум-сулфата и узорка урађаних само у дестиловану воду. Код узорка типа А сушење је трајало између 16 и 29 дана, при чему је дошло до постепеног смањивања периода сушења са повећањем броја циклуса. Сушење референтних узорка као што је већ наведено трајало је око 9 дана. Током последња 2 циклуса крива сушења узорка ознаке А19 била је скоро истоветна кривој сушења референтног узорка.

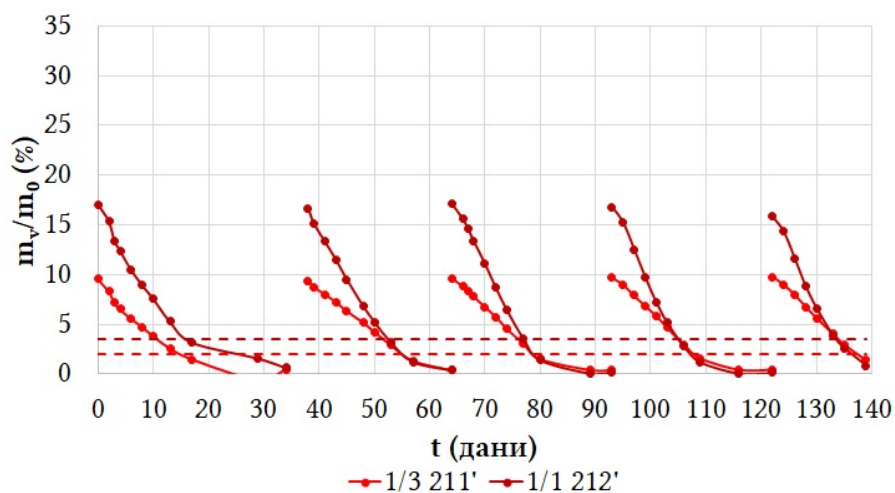
На слици 6.38 приказани су резултати сушења појединачних узорка малтера 1/3 и 1/1. Период сушења трајао је између 11 и 17 дана за малтер 1/3 и између 16 и 24 дана за малтер 1/1. Сушење у последњој фази сваког циклуса одвијало се на истоветан начин. Овај период је за малтер 1/3 нешто краћи од периода сушења композитних узорка који су се састојали од истих типова малтера.

Криве сушења узорка типа В/100 третираних раствором натријум-сулфата скоро у потпуности се поклапају са кривим сушења референтних узорка. Период сушења кретао се између 7 и 12 дана, а најкраћи је током првог и последњег циклуса. Код узорка типа В/50, период сушења је износио око 15 дана и није се много мењао са повећањем броја циклуса који су узорци издржали.

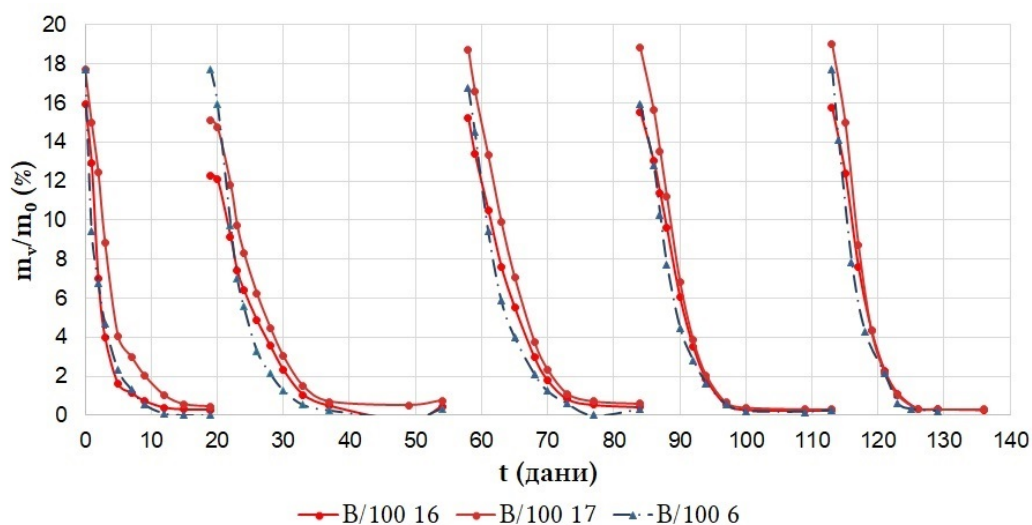
6. Испитивање трајности на композитним узорцима



Слика 6.37: Сушење изабраних узорака ознаке А изложених дејству раствора натријум-сулфата

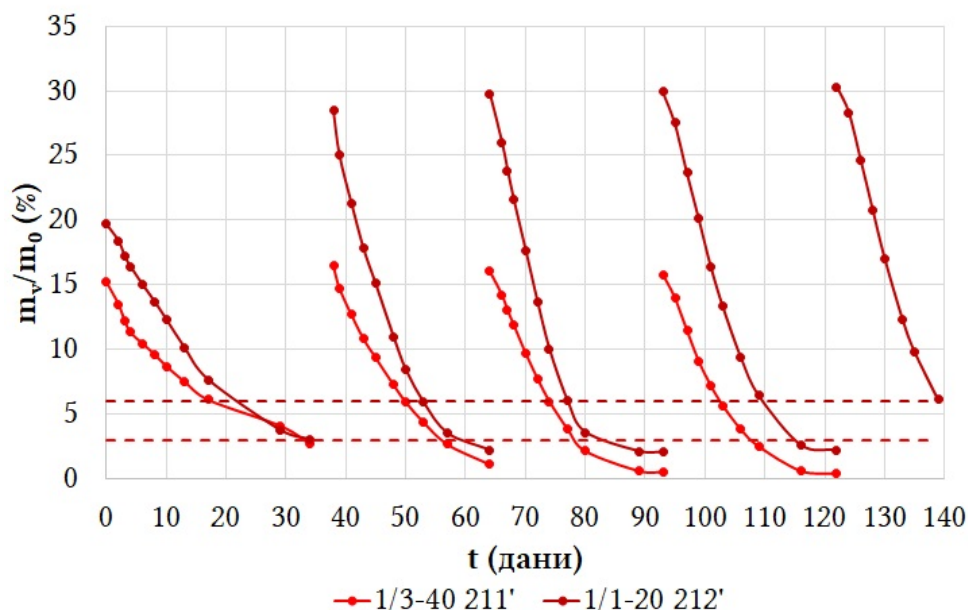


Слика 6.38: Сушење изабраних узорака малтера 1/3 и 1/1 изложених дејству раствора натријум-сулфата



Слика 6.39: Сушење изабраних узорака ознаке В/100 изложених дејству раствора натријум-сулфата

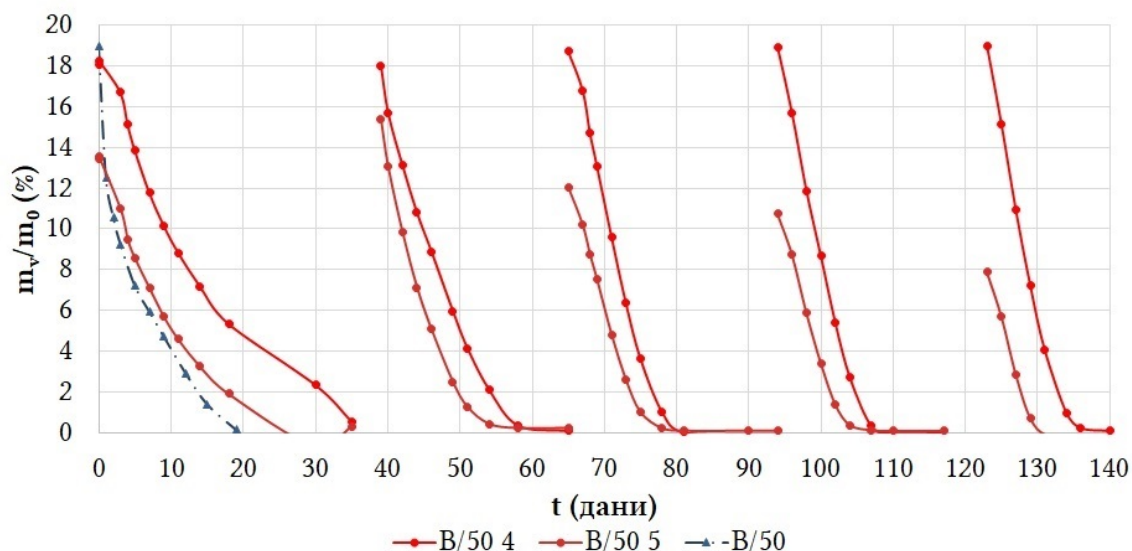
На слици 6.40 приказани су резултати сушења појединачних узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20. Трајање сушења износило је од 15 до 34 дана за малтер 1/3-40 и од 13 до 22 дана за малтер 1/1-20. Ови резултати показују да је појединачним малтерским узорцима потербно више времена за сушење, уколико се узорци уроне у раствор Na_2SO_4 . Овај период се за призматичне узорке није много мењао током циклуса. У последњем циклусу, као што је већ поменуто, због превеликих оштећења нису тестирани узорци малтера 1/3-40. Као и током испитивања приказаних у поглављу 4, узорци намењени за завршни слој имају већу брзину сушења у односу на малтере намењене за основни слој. Ипак, због веће способности упијања воде, периоди сушења ова два типа малтера се мало разликују.



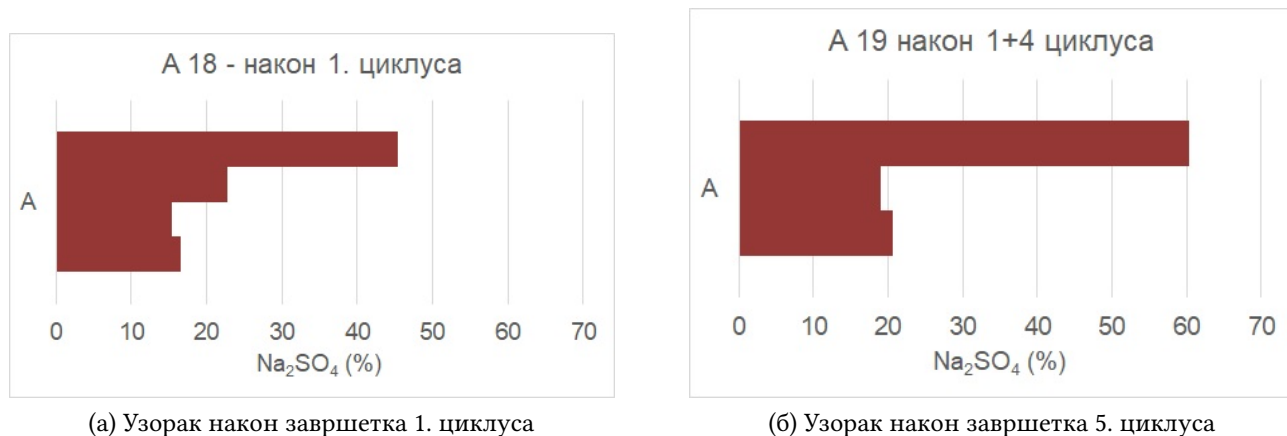
Слика 6.40: Сушење изабраних узорака малтера 1/3-40 и 1/1-20 изложених дејству раствора натријум-сулфата

На сликама 6.42 и 6.43 приказани су резултати испитивања расподеле натријум-сулфата по висини узорка. Као и у случају узорака третираних раствором натријум-хлорида, по један узорак је испитан након завршетка 1. циклуса, а затим још по један након завршетка 5. циклуса. Код узорака типа А, приметно је да се највећи проценат соли већ након 1. циклуса задржао у најгорњем слоју малтера. Ипак, проценат соли у најгорњем слоју у односу на укупну масу соли у узорку, мањи је него у случају натријум-хлорида и износи око 45%. Након 5. циклуса добар део најгорњег слоја малтера је уклоњен пре сечења узорака, а приказана расподела одговара расподели преостале соли у узорку. Око 60% задржало се у доњем делу завршног слоја малтера, а око 40%, доста равномерно распоређено, задржало се у оквиру основног слоја малтера.

Код узорака типа В/100 ситуација је нешто другачија. Највећи проценат соли након првог циклуса (40%) задржао се у најдоњем слоју малтера (у доњем слоју основног малтера). Након 5. циклуса део површинског малтера био је доста оштећен. Овај део је уклоњен и није укључен у укупну масу соли која је коришћена приликом формирања слике 6.43 под б). Преостала со у узорку распоређена је тако да се и даље највећи проценат налази у основном слоју малтера, али је померен ближе ка контакту између два слоја малтера.



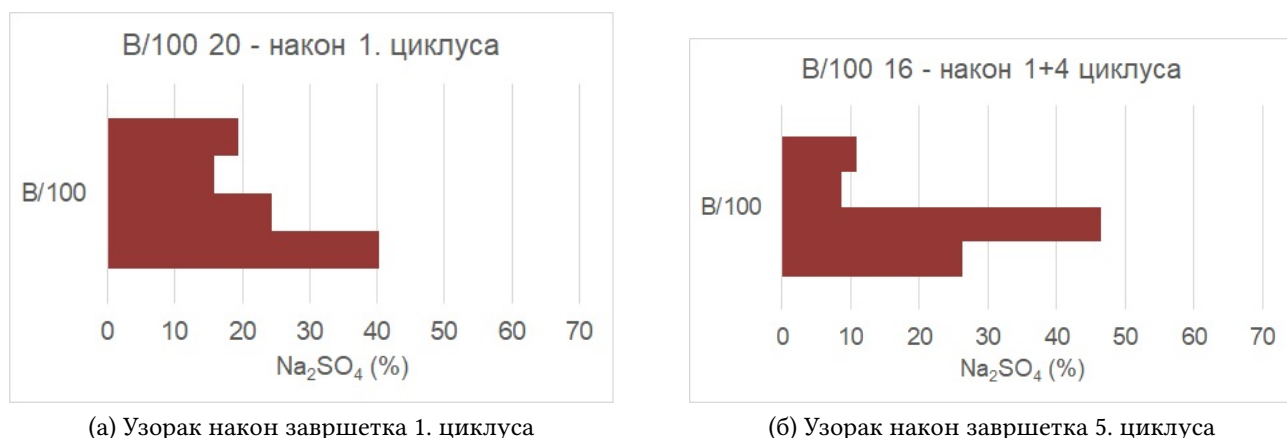
Слика 6.41: Сушење изабраних узорака ознаке В/50 изложених дејству раствора натријум-сулфата



(а) Узорак након завршетка 1. циклуса

(б) Узорак након завршетка 5. циклуса

Слика 6.42: Расподела натријум-сулфата по висини узорака типа А

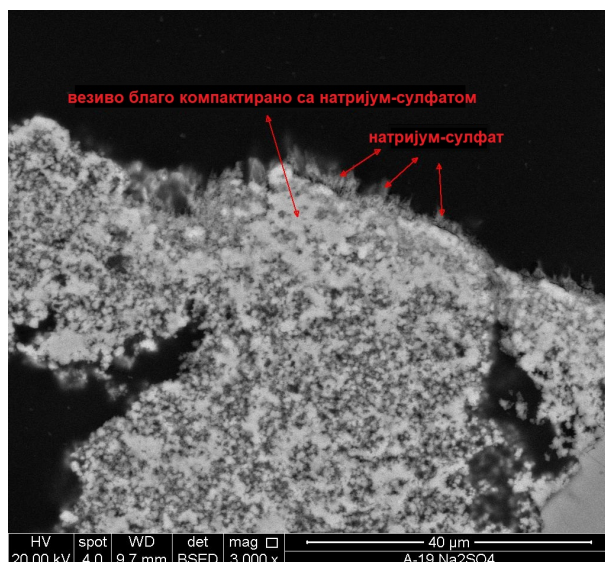


(а) Узорак након завршетка 1. циклуса

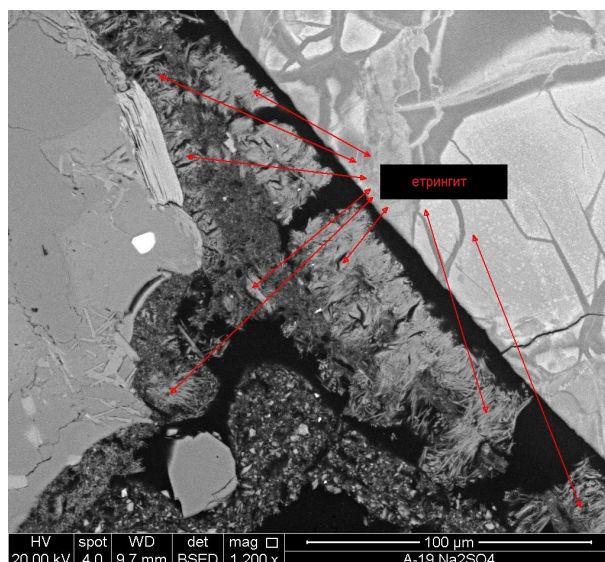
(б) Узорак након завршетка 5. циклуса

Слика 6.43: Расподела натријум-сулфата по висини узорака типа В/100

Према резултатима SEM анализе, у узорку А 19 након завршетка испитивања и уклањања соли са површине, со је у највећој мери концентрисана у горњим слојевима узорка. Примери места задржавања соли у узорку приказане су на сликама 6.44 и 6.45.



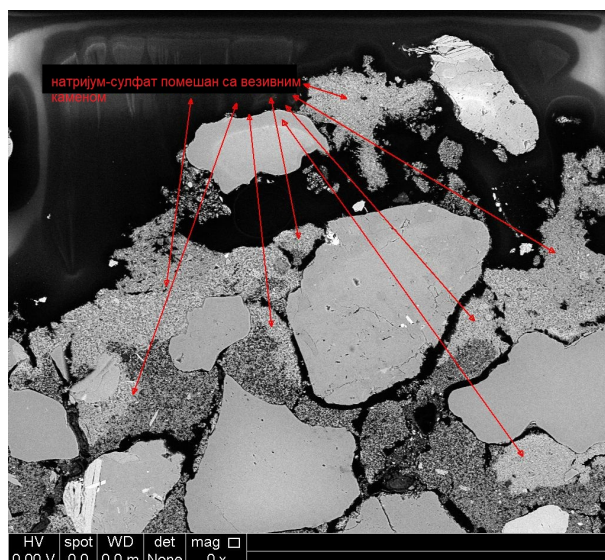
Слика 6.44: Натријум-сулфат на површини узорка А 19 (SEM микрографија)



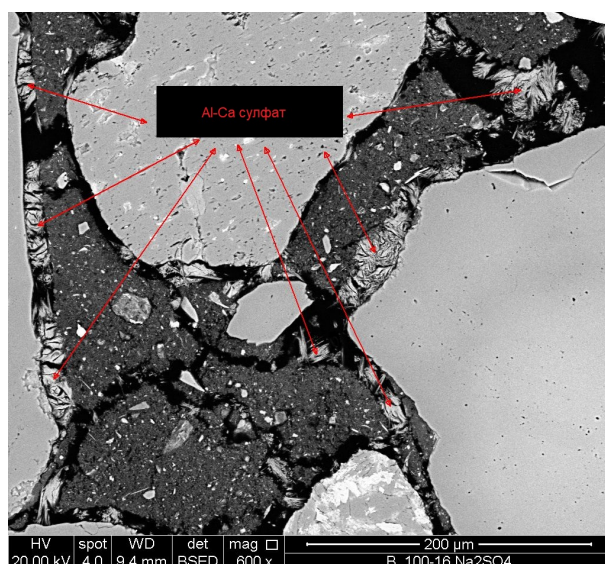
Слика 6.45: Формирање етрингита близу границе између основног и завршног слоја малтера узорка А 19 (SEM микрографија)

У узорку В/100 16 након завршетка испитивања показано је да се највеће проценат соли задржао у основном слоју малтера. Примери места задржавања соли у узорку приказане су на сликама 6.46 и 6.47.

После анализе фотографске документације, примећује се да након завршетка 1. циклуса на оба изабрана узорка нису приметне никакве промене на површини узорка. Током трећег циклуса примећено је благо клобучење узорка А 19 и појава ефлоресценције на узорку А 20. Током 5. циклуса долази до појаве клобучења и на узорку А 20, а и до појаве дијагоналних прлина у углу истог узорка. Појава мањих прлина приметна је и на узорку А 20. На слици 6.48 приказане су фотографије одабраних композитних узорка и малтерских узорка након завршетка петог циклуса.



Слика 6.46: Натријум-сулфат на површини узорка B/100 16 (SEM микрографија)

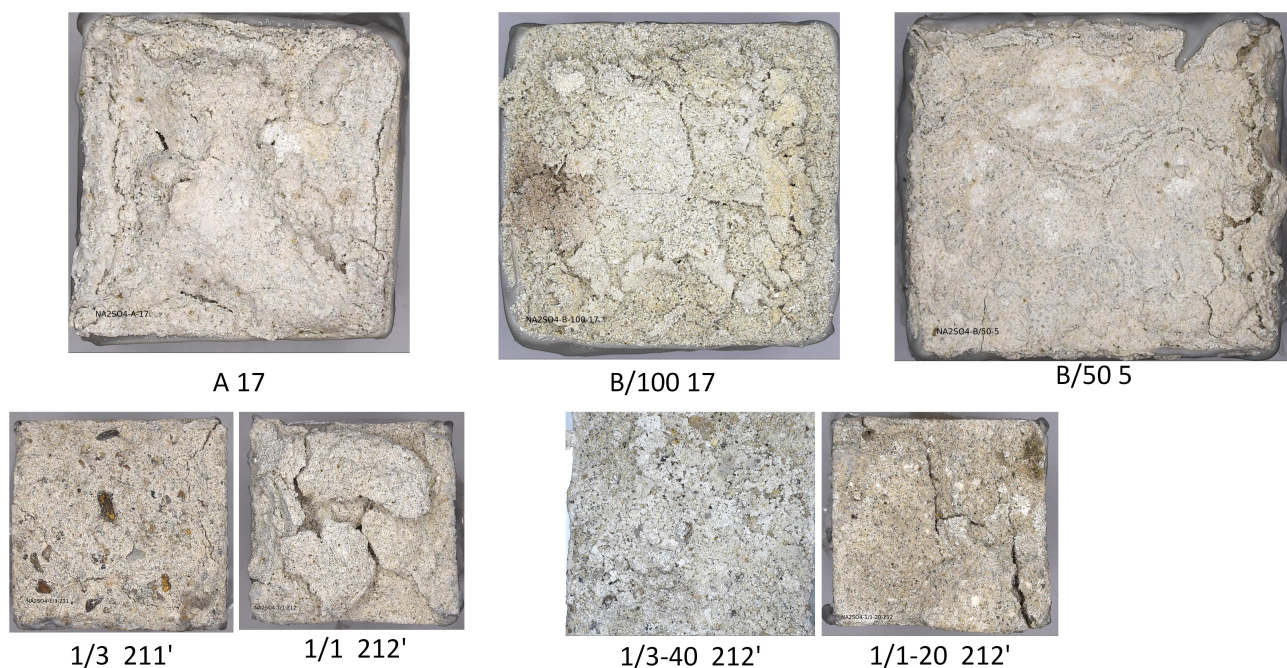


Слика 6.47: Калцијум-алуминијум-сулфат у унутрашњости основног слоја малтера у узорку B/100 16 (SEM микрографија)

Током 1. циклуса на површини узорка типа B/100 није приметна појава соли нити било каквих оштећења. Међутим, већ на почетку 2. циклуса приметно је кљобучење посматраних узорка, које до краја овог циклуса прелази у оштећења површинског слоја малтера у комбинацији са ефлоресценцијом у облику цвета карфиола. Започети процес се наставља кроз наредне циклусе уситњавањем комада малтера који се издвајају на површини узорка. Након уклањања оштећеног и невезаног слоја малтера примећена је мрежа пукотина на узорку које су се простирале и кроз основни слој малтера, али нису биле приметне на површини камена.

Узорци типа B/50 понашали су се слично узорцима типа A. Иако током четвртог циклуса долази до кљобучења, узорка није дошло до даљег оштећења и прскања површинског слоја овог малтера. Међутим, за разлику од осталих композитних узорка, узорци типа B/50 су прво прошли један циклус квашења и сушења само дестилованом водом, а тек затим је у узорке уведен раствор соли.

6. Испитивање трајности на композитним узорцима



Слика 6.48: Изглед композитних и малтерских узорака након завршетка испитивања отпорности на дејство раствора Na_2SO_4

Призматични малтерски узорци оба слоја малтера показивали су другачији тип оштећења. Већ након завршетка првог циклуса почиње развој прлина и пукотина на узорцима, нарочито код малтера 1/3 и 1/1. Пррлине су се код ових малтера развијале са површине, па кроз бочне стране паралелно са висином узорака. Код малтерских узорака 1/3-40 на површини долази до круњења малтера, уситњавања и одвајања комадића од целовитог дела узорка. До појаве прлина долази са доње стране узорака, а затим су се шириле такође паралелно са висином узорака. Појава ефлоресценције остварена је једино код малтера 1/1-20. Код ових узорака такође долази до појаве пррлине на површини узорака. Ова оштећења су најмања у односу на све остале узорке.

У табели 6.6 приказани су резултати испитивања чврстоће приањања композитних узорака и чврстоће при притиску малтерских узорака излаганих дејству раствора Na_2SO_4 након завршеног петог циклуса. Добијени резултати прате сличан тренд као код узорака излаганих дејству раствора NaCl . До лома приликом испитивања чврстоће приањања долазило је преко површине завршног слоја малтера.

Табела 6.6: Резултати испитивања механичких својстава узорака третираних у раствору Na_2SO_4

Ознака типа	$f_{p,ref}$ (MPa)	f_p	$f_{ad,ref}$ (kPa)	f_{ad} (kPa)	f/f_{ref}
A	-	-	195	14,5	0,07
1/3	1,58	2,03	-	-	1,28
1/1	2,29	1,53	-	-	0,67
B/100	-	-	286	0	-
1/3-40	2,43	0,75	-	-	0,31
1/1-20	2,02	1,72	-	-	0,85
B/50	-	-	9,7	0	-

6.5 Анализа примењених метода испитивања трајности

Као што је то већ раније наведено, ни за једну од представљених метода испитивања трајности малтера (отпорност на дејство мраза и отпорност на дејство растворљивих соли) не постоји јединствена стандардизована метода испитивања. У наставку су дати коментари и закључци до којих се дошло током анализе представљених испитивања, а који се тичу припреме узорака, тока испитивања и давања оцене о отпорности узорака на наведене утицаје.

6.5.1 Анализа методе испитивања отпорности на дејство мраза

Одабране димензије узорака показале су се одговарајућим за спровођење овог испитивања. Време у ком су узорци изложени капиларном упијању воде је више него довољно да дође до засићења узорака. Било је могуће пратити промену масе узорака коришћењем ваге која је одабрана за ово испитивање. Сам начин припреме узорака показује одређене недостатке, јер је на референтним узорцима свих мешавина приликом испитивања чврстоће приањања до лома долазило на контактима камен-основни слој или основни слој-завршни слој малтера. На узорцима који су били излагани цикличним квашењима и смрзавањима или цикличним квашењима и сушењима, до лома долази најчешће кроз слој једног од материјала. Могући начин побољшања припреме узорака био би додатна припрема површине камена или основног слоја малтера, пре nanoшења наредног слоја. Други начин би био да се и еталонски узоци изложе бар једном циклусу квашења и сушења пре спровођења механичких испитивања. Такође, требало би размотрити и излагање цикличном квашењу и сушењу узорака који се излажу цикличном смрзавању и одмрзавању, пре почетка овог дела испитивања.

Потребно је пажљиво приступити одабиру материјала за премазивање бочних страна узорака пре почетка испитивања. Парафин који је коришћен приликом испитивања призматичних узорака, показао се као неадекватан, јер приликом циклуса смрзавања и одмрзавања долази до његовог прскања и отпадања. Слој епоксида, који је коришћен код композитних узорака, је можда поседовао премалу деформабилност за овај тип материјала. То је посебно приметно код узорака типа А, где до појаве првих прслина долази у хошковима узорака. Могуће је да би се ови узорци другачије понашали да је за њихово премазивање коришћен деформабилнији материјал, који би био отпоран на циклична смрзавања и одмрзавања.

Одабрани температурни опсег (од -15°C до $+20^{\circ}\text{C}$) се чини задовољавајућим за малтере на бази креча, и појављује се у већем броју предложених начина испитивања. Иако је приликом овог испитивања коришћен релативно мали број циклуса, ипак су на свим узорцима забележене одређене промене и постепен развој оштећења. Потребно је утврдити да ли је сврсисходно повећати број циклуса смрзавања и одмрзавања. При томе, важно је водити рачуна да се не угрози коначна мера отпорности на дејство мраза што је у овом случају промена вредности чврстоће приањања.

Већи ниво оштећења, као и коначно веће вредности пада чврстоће при притиску забележен је код призматичних узорака у односу на композитне узорке. Тиме је показано, као и у многим претходним студијама, да је овакав начин испитивања сувише ригорозан за примену код кречних малтера, посебно уколико се праве узорци стандардизованог облика. Начин лома узорка малтера 1/1 показује да постоје разлике у понашању при дејству мраза слојева малтера који су карбонатизовали и оних у којима преовладава калцијум-хидроксид. У том

смислу, требало би кориговати старост призматичних узорака када се приступа испитивању отпорности на дејство мраза, поготово у случају малтера за завршни слој који су и више изложени дејству спољашњих фактора. Међутим, код овог типа материјала старост при испитивању је већ померена на 90 дана у односу на 28 дана (карактеристичне за цементне композите). У композитним узорцима, предложеним у оквиру овог испитивања, дебљине завршног и основног слоја малтера су такве да се може очекивати да су до старости од 90 дана малтери у потпуности карбонатизовали.

6.5.2 Анализа методе испитивања отпорности на дејство растворљивих соли

Слично као и у случају испитивања отпорности на дејство мраза, одабрана величина узорака делује задовољавајуће за предвиђено испитивање. До засићења узорака долази у довољно кратком року, а промене масе узорака било је могуће пратити коришћењем одабране ваге. У случају овог испитивања, референти узорци јесу били изложени наизменичном квашењу и сушењу што је у великој мери утицало на њихову чврстоћу приањања. Остаје дилема да ли би код узорака који су излагани дејству растворљивих соли дошло до другачијег понашања да су пре почетка испитивања изложени једном или вишеструким циклусима квашења и сушења. Основ за ову дилему представљају узорци типа В/50 који су прво подвргнути једном циклусу квашења и сушења, а затим третирани раствором натријум-сулфата. Њихово понашање се у великој мери разликује од понашања узорака типа В/100. Узроци ових разлика могу бити и начин очвршћавања ових малтера, због различитих услова неге, али могу бити и наведене разлике у припреми узорака В/50.

Одабрани епоксидни премаз коришћен за заштиту бочних страна узорака, показао се као одговарајући приликом испитивања композитних узорака. Међутим, приликом испитивања призматичних узорака, дошло је до пробоја соли и на бочним странама узорака, што може утицати на коначне резултате испитивања, као и на расподелу соли по висини ових узорака.

Начин увођења соли у узорак се чини адекватним, с обзиром на то да је у свим испитаним узорцима дошло до пролаза соли кроз камен у малтерске слојеве или на површину узорака. С обзиром на то да је у случају испитивања отпорности малтера на дејство раствора натријум-сулфата до значајних оштећења завршног слоја малтера дошло већ почетком 2. циклуса, требало би размотрити да се приликом 1. засићења узорака користи раствор са мањом концентрацијом соли.

Уколико би се испитивање вршило само на композитним узорцима, циклуси сушења би били нешто краћи (у просеку 5-10 дана) у односу на сушење призматичних малтерских узорака. Ове разлике су значајне, када се узме у обзир да су испитивања трајности свакако дуготрајна испитивања. Иако је за спровођење испитивања једноставније да се циклуси сушења одвијају на исти начин за оба типа соли, потребно је размотрити и опцију раздвајања ових испитивања и утицај које би то раздвајање имало на коначне вредности резултати испитивања.

Предност призматичних узорака у односу на композитне огледала се једино у коначној оцени отпорности узорака на дејство растворљивих соли. Испитивања чврстоће приањања композитних узорака било је у највећој мери онемогућено стварањем оштећења на површини узорака посебно у случају третирања узорака натријум-сулфатом. У случају призматичних

узорака, без обзира на обим оштећења било је могуће извршити испитивање чврстоће при притиску након завршетка последњег циклуса квашења и сушења.

6.6 Анализа резултата испитивања отпорности на дејство мраза

Након завршетка четири циклуса смрзавања и одмрзавања, код свих типова композитних узорака су примећени појава и развој прслина, али није дошло до отпадања делова узорка. У случају призматичних узорака направљених од једне врсте малтера у одређеним случајевима (узорци 1/1-20) дошло је до лома узорака, или су се појавила значајнија оштећења (узорци 1/1).

Слични закључци изводе се и након анализе резултата механичких испитивања композитних и малтерских узорака. У случају композитних узорака типа А и В/100 дошло је до врло малих промена у вредностима чврстоће приањања. У случају малтера типа А, пад чврстоће је износио 8%, а у случају малтера В/100 дошло је и до прираштаја вредности чврстоће од око 16%. Ипак, треба имати у виду да су вредности чврстоће приањања биле врло мале и на еталонским узорцима из серије В/100. У случају узорака В/50, дошло је до драстичног прираштаја вредности чврстоће приањања која је након циклуса смрзавања и одмрзавања била 3,67 пута већа у односу на чврстоћу еталонских узорака истог типа малтера. У случају призматичних малтерских узорака дошло је до драстичног пада вредности чврстоће при притиску који се кретао од 86% до 61%. Резултати су делимично последица и недовољног сушења узорака малтера пре спровођења наведеног испитивања.

Након циклуса смрзавања и одмрзавања, дошло је до промене начина на који долази до лома код композитних узорака. У случају свих типова узорака, након завршетка циклуса до лома долази кроз завршни слој малтера. Основни слој малтера и у случају малтера 1/3 и у случају малтера 1/3-40 показао је већу отпорност на дејство мраза у односу на завршни слој малтера. Овакав резултат сматра се задовољавајућим, јер је завршни слој малтера и најједноставније заменити, када дође до редовног одржавања. Прслине које се јављају на површини ових малтера такође су тешко уочљиве и не утичу много на изглед површине узорака. Остаје питање да ли би код узорака типа А дошло до појаве прслина да је приликом припреме узорака коришћен деформабилнији материјал за премазивање бочних страна.

6.7 Анализа резултата испитивања отпорности на дејство растворљивих соли

Малтери за малтерисање се приликом проучавања њихове отпорности на дејство растворљивих соли деле на малтере који проводе со и малтере који акумулирају соли. У случају 2 испитивана система малтера, може се закључити да се у контакту са натријум-хлоридом испитивани малтери понашају као проводници соли. Докази за то су појава ефлоресценције, како на површини композитних, тако и свих појединачних призматичних малтерских узорака. Такође, расподела соли према методи флуоресценције Х зрака показује да се највећи проценат соли налазио на површини или непосредно испод површине узорка. Код узорака типа В/100 на основу резултата XRF анализе могуће је закључити да долази и до делимичног

акумулирања соли на контакту два малтерска слоја. Код узорака типа В/50 након четвртог циклуса долази до формирања производа са повећаном запремином и бубрења узорака. Из тог разлога, након завршетка испитивања уклоњена је већа количина малтера са површине узорка. Након уклањања слоја ефлоресценције код узорака типа А и В/100 нису примећена оштећења, осим малих повлачења површинског слоја малтера, заједно са уклоњеном сољу. Изузетак представља узорак А11, који је упио мању количину воде, па тиме и соли. Приликом сушења овог узорка дошло је до нагомилавања соли непосредно испод површине малтера, што је довело до оштећења овог узорка.

Код узорака третираних раствором натријум-сулфата забележено је нешто другачија понашања узорака. Код узорака типа А долази до акумулације соли непосредно испод површине, што доводи до клобучења малтера током 3, 4 и 5. циклуса. Након завршетка испитивања, испод потклобучене површине малтера, примећена су значајнија оштећења, тачније дошло је до осипања малтера. У случају узорака типа В до оштећења је дошло већ током 2. циклуса и то непосредно након контакта узорка са водом. Претпоставља се да је током уласка натријум-сулфата у узорке справљене са додатком зеолита дошло до реакције између калцијум-алуминијум-хидрата и натријум-сулфата, при чему су настали производи повећане запремине као што је еtringит. Уколико се обрати пажња на резултате испитивања XRF анализе, приметно је да је код узорка В/100 највећа количина соли задржана у доњем делу основног слоја малтера. Ово је вероватно и узрок нешто дужег периода сушења ових узорака. Такође, једино код призматичног узорка типа 1/3-40 видљива су оштећења у виду прслина и пукотина у доњем делу узорка који је био у контакту са раствором натријум-сулфата. Одабрани типови малтерских система понашали су се као транспортни у случају контакта са раствором натријум-хлорида и као акумулирајући у контакту са раствором натријум-сулфата. У оба случаја, највећи проценат соли након испитивања задржао се у малтерским слојевима узорака, па није дошло до акумулације соли унутар камена.

Сумарни резултати испитивања отпорности на дејство растворљивих соли приказани су у табелама 6.7 и 6.8.

Табела 6.7: Сумарни резултати испитивања отпорности на дејство раствора NaCl

Ознака типа	Трајање сушења кроз циклусе (дани)	Појава првих оштећења (дани)	Појава ефлоресценције (дани)
А	9+17+19+13+8	23 (2. дан 2. циклуса)*	1
1/3	21+14+10+8+7	-	2
1/1	25+23+17+14+11	74 (10. дан 3. циклуса)	2
В/100	15+20+20+13+12	70 (12. дан 3. циклуса)	1
1/3-40	34+27+21+19+17	41 (3. дан 2. циклуса)	3
1/1-20	23+24+21+22+21	-	67
В/50	12+20+19+11+9	84 (1. дан 4. циклуса)	2

Код свих узорака приметно је скраћивање периода сушења са повећањем броја циклуса, а посебно током последња два циклуса. Објашњење за овакво понашање може се наћи у појави оштећења на површини узорака, али и у смањењу количине соли унутар пора узорака.

Уколико се упореде понашања типова узорака А, В/100 и В/50 третираних раствором NaCl, најкраће време сушења бележено је код референтних узорака типа А. Код једног узорка овог типа забележена су оштећења већ током 2. циклуса, док су се код узорака друга два типа оштећења јавила тек током 3. или на почетку 4. циклуса. Код призматичних узорака периоди сушења су били дужи, што је посебно изражено за малтер 1/3-40. Међутим, овај малтер је

Табела 6.8: Сумарни резултати испитивања отпорности на дејство раствора Na_2SO_4

Ознака типа	Трајање сушења кроз циклусе (дани)	Појава првих оштећења (дани)	Појава ефлоресценције (дани)
A	19+29+19+16+16	58 (1. дан 3. циклуса)	19
1/3	17+15+11+13+11	41 (3. дан 2. циклуса)	3
1/1	15+19+24+16+16	41 (3. дан 2. циклуса)	3
V/100	7+10+12+9+8	20 (2. дан 2. циклуса)	1
1/3-40	34+19+15+16	41 (3. дан 2. циклуса)	3
1/1-20	22+15+13+17+17	41 (3. дан 2. циклуса)	3
V/50	18+15+11+10+10	40 (3. дан 2. циклуса)	40

имао дуже периоде сушења и током испитивања приказаног у поглављу 5.2.6. Код малтера 1/3 и 1/1-20 нису забележена оштећења током испитивања, док је код малтера 1/3-40 дошло до појаве одвајања површинског слоја малтера током 2. циклуса, а код малтера 1/1 током 3. циклуса.

Приликом испитивања отпорности на дејство раствора Na_2SO_4 приметан је нешто другачији тренд. Најкраће време сушења остварили су узорци типа V/100, али је код њих најраније дошло до појаве већих оштећења, тако да је површински слој узорка у потпуности одвојен од остатка. Код свих призматичних узорака до појаве оштећења је дошло почетком 2. циклуса. Код узорака 1/3-40 оштећења су се појавила са доње стране узорка, која је била у контакту са раствором, што је супротно понашању свих осталих узорака. Објашњење за ову појаву је највероватније реакција између C-A-H фазе и сулфатних јона у којој долази до стварања еtringита, још у доњим деловима узорка.

Испитивањем чврстоће прирањања нису добијени резултати који могу послужити у анализи понашања узорака, јер је до лома дошло одвајањем површинског слоја малтера и пре увођења силе затезања. Чврстоћу при притиску призматичних узорака је било могуће испитати. Добијени резултати показују да је намањи пад чврстоће при притиску, тачније пораст, забележен код малтера 1/3 у оба испитивана случаја. У контакту са раствором NaCl раст је износио 58%, а у случају контакта са раствором Na_2SO_4 , 28%. Највећи пад чврстоће је у оба случаја забележен код малтера 1/3-40 и то за 47% у првом и 69% у другом случају. Објашњење за овакво понашање може се наћи у томе што у случају малтера 1/3-40 до пада вредности чврстоће при притиску не долази само услед појаве унутрашњих прслина и оштећења, већ и због карбонатизовања и разградње производа пуцоланске реакције, услед промена начина неге ових узорака. Овакво објашњење потребно је потврдити кроз термогравиметријску или анализу дифракције X зрацима. Уколико се оно утврди као тачно, поставља се питање да ли је поступак цикличног квашења и сушења одговарајућа методологија за испитивање трајности материјала који би требало користити искључиво у влажним условима.

7 Завршна разматрања са смерницама за даљи рад

Малтери за зидање и малтерисање у највећем делу развоја људске цивилизације справљани су коришћењем креча као везивног материјала. У зависности од примене, поднебља, климе, налазишта материјала, постојећих знања и вештина коришћене су различите врсте креча и компонентних материјала, као и њихови различити међусобни односи. Иако данас не постоје прецизна упутства за справљање ових типова малтера, ипак на основу сазнања о постојећим малтерима на очуваним објектима и њиховом систематизацијом, могуће је доћи до одређених препорука везаних за основна физичко-механичка и микроструктурна својства ових материјала.

Испитивања кречних малтера уз додатак природних или вештачких пуцоланских материјала су од великог значаја за унапређење процеса санација и рестаурација историјских објеката. Како је у овим процесима од велике важности очување постојећих материјала, тако и коришћење нових материјала који ће у највећој мери одговарати оригиналним, малтери на бази креча су се показали као решење које задовољава оба наведена критеријума. Истовремено, с обзиром на то да је у примени ових материјала направљена велика пауза (више од 100 година) дошло је до губитка практичних и теоријских знања из ове области. У оквиру пројеката санација и рестаурација историјских објеката, врло често трошкови пројектовања малтерских мешавина и испитивања постојећих материјала нису урачунати у буџет пројекта. Из тих разлога истраживања, као што је ово приказано у дисертацији, имају и практичан значај у смислу сагледавања могућности примене различитих локално доступних компонентних материјала у малтерима који би се користили током рестаурација историјских објеката.

У склопу истраживања, приказаног у дисертацији, извршена су основна физичко-хемијска испитивања компонентних материјала, на основу којих су, уз сагледавање информација о историјском развоју кречних малтера, формиране малтерске мешавине. На укупно 19 мешавина (кречни малтери, малтери са додатком природног зеолита и малтери са додатком дробљене опеке) извршена су физичко-механичка и микроструктурна испитивања при различитим старостима и начинима неге. Добијени резултати су поређени са резултатима оствареним на референтним мешавинама, као и са резултатима испитивања која се могу пронаћи у релевантној литератури. Показано је да су проценат замене креча зеолитом или агрегата дробљеном опеком, као и начин неге у великој мери утицали на формирање структуре очврсlih малтера, што је довело до разлика у физичким и механичким својствима испитиваних малтера. Иако је код малтера са нижим процентима замене креча зеолитом формирана расподела димензија пора слична референтим кречним малтерима, остварене су ниже вредности чврстоћа при савијању и притиску и неколико пута веће вредности коефицијента капиларног упијања воде у односу на оне измерене код референтних малтера

1/1 и 1/3. Након анализе добијених резултата изабране су мешавине које су коришћене као део композитних узорака на којима су вршена испитивања трајности (отпорност на дејство мраза, циклично квашење и сушење и отпорност на дејство растворљивих соли).

Поређењем својстава референтних кречних малтера са наводима из литературе за овај тип материјала, показано је да оба референтна малтера (1/3 и 1/1) задовољавају минималне препоручене вредности. То се односи на вредности чврстоће при савијању, чврстоће при притиску и динамичког модула еластичности малтера за основни слој и динамичког модула еластичности малтера за завршни слој. Референтни малтер за завршни слој остварио је веће вредности чврстоћа при притиску и савијању од оних које се могу наћи у литератури. Међутим, потребно је нагласити и да је у литератури описан мањи број спроведених испитивања на овом типу малтера, у односу на малтере за основни слој. Отворена порозност и коефицијент капиларног упијања такође се налазе у препорученим границама за овај тип материјала. На основу свега наведеног, справљене мешавине 1/3 и 1/1 се могу прихватити за референтне мешавине, као кречни малтери намењени за спољашње малтерисање историјских објеката.

7.1 Малтери са додатком зеолита

Претходно су описана физичко-механичка, хемијска и микроструктурна својства две групе кречних малтера са различитим нивоима замене креча природним зеолитом. Малтери су неговани на два начина и испитивани при старостима од 28, 60, 90 и 180 дана. Анализирани су утицај неге и процента додатка зеолита на наведена својства ових малтера, а такође и могућности њихове примене у оквиру једног система малтера за спољашње малтерисање. Добијене вредности су упоређене са резултатима сличних испитивања која се могу наћи у литератури. На основу свега наведеног извучени су следећи закључци:

1. Коришћени природни зеолит из Игроша код Бруса, показао је пуцоланска својства у случају када су малтери неговани у влажним условима. Ипак, само су малтери са већим процентом замене креча зеолитом (40% и 50%) остварили више вредности чврстоће при притиску од референтних малтера. На основу резултата модификованог *Chapelle* теста, може се закључити да већи проценат замене не би довео до побољшања својстава малтера, јер ова количина зеолита не би могла у потпуности да учествује у пуцоланској реакцији. Сви малтери са додатком зеолита имали су ниже вредности динамичког модула еластичности од референтних малтера, али је ово својство у највећем броју случајева пратило тренд развоја чврстоће при притиску.
2. TG/DTA мерења су потврдила присуство хидратисаних фаза у свим малтерима са додатком природног зеолита, које је расло са порастом процента учешћа зеолита у малтерима. XRD анализа је потврдила присуство калцијум-монокарбоалуминат хидрата у узорцима ових малтера.
3. Сви малтери са већим садржајем креча су показали бимодалну расподелу величина пречника пора, која карактерише малтере справљене са кречним тестом као везивом. Додатак природног зеолита довео је до смањења величина пречника пора, али и до повећања отворене порозности малтера. Промене у начину неге су у већој мери утицале на расподелу величина пречника пора код малтера са већим садржајем креча.

4. Додатак природног зеолита довео је до повећања коефицијента капиларног упијања и упијања воде код скоро свих малтера у поређењу са референтним малтерима. Узроком оваквих резултата сматра се промена у расподели величина пречника пора у узорцима малтера са додатком зеолита. Малтери са мањим садржајем зеолита су показали најлошија својства и њихов коефицијент капиларног упијања воде био је 3-4 пута већи од коефицијента измереног на референтним мешавинама. Ипак, овакви малтери би се могли потенцијално користити на историјским објектима из којих би требало уклонити влагу, посебно уколико би они имали и способност повлачења соли из основних материјала коришћених за зидање.
5. Коефицијенти топлотне проводљивости референтног кречног малтера и малтера 1/1-20 и 1/3-40 имали су релативно ниске вредности (мање од 0,1 W/mK), што потврђује добра термотехничка својства ових материјала. Иако је очекивано да додатак зеолита утиче на повећање коефицијента топлотне проводљивости кречних малтера, овакав закључак није могуће извести без спровођења додатних испитивања на малтерима са већим процентима замене креча зеолитом.
6. Скоро сва својства малтера са додатком природног зеолита су била деградирана са променом режима неге (преласком на лабораторијске услове неге). Из тог разлога ови малтери се морају врло пажљиво примењивати и то само у случајевима када су услови спољашње средине којима ће бити изложени добро познати.
7. На основу резултата и запажања преузетих из релевантне литературе, а који се тичу својстава малтера за спољашње малтерисање коришћених за рестаурацију историјских објеката, закључено је да су малтери 1/3-40 и 1/1-20 показали највећи потенцијал да представљају један малтерски систем. Ова два малтера су достигла сличне вредности чврстоће при притиску при старости од 90 дана и имала су сличну расподелу димензија пречника пора. Отворена порозност, коефицијент капиларног упијања, упијање воде и паропропустљиваост су били виши за мешавину 1/1-20, док је период сушења био краћи за овај тип малтера.

7.2 Малтери са додатком дробљене опеке

У раду су анализирана и физичко-механичка својства две групе кречних малтера са различитим нивоима замене агрегата дробљеном опеком. Малтери су неговани на два начина и испитивани при старостима од 14, 28 и 60 дана. Анализирани су утицај неге и процента додатка агрегата од дробљене опеке на наведена својства ових малтера, а такође и могућности њихове примене у оквиру једног система малтера за спољашње малтерисање. Добијене вредности су упоређене са резултатима сличних испитивања која се могу наћи у литератури. На основу свега наведеног извучени су следећи закључци:

1. Отворена порозност малтера већа је код свих малтера са додатком дробљене опеке у односу на референтне малтере. Већи проценат замене утицао је на повећање порозности, док је разлика у условима неге мање утицала на развој порозности. Ипак, може се приметити да су ниже вредности измерене код малтера негованих у лабораторијским условима. Измерене вредности су за све испитиване малтере више у односу на вредности забележене у литератури.

2. Коефицијент капиларног упијања воде мешавина са дробљеном опеком већи је од коефицијента измереног код референтних мешавина. Изузетак су једино представљали малтери са 100% замене агрегата дробљеном опеком без обзира на начин неге. Вредности упијања воде расле су са повећањем процента замене агрегата дробљеном опеком код оба типа мешавина и оба начина неге, што одговара резултатима испитивања отворене порозности. Слично, период сушења је такође растао са повећањем процента учешћа дробљене опеке у малтерским мешавинама.
3. Са повећањем додатака дробљене опеке скоро у свим случајевима долази до повећања вредности чврстоће при савијању. Измерене вредности су махом више од 0,2 МРа, при чему су више вредности забележене код узорака негованих у лабораторијским условима. Изузетак је мешавина 1/3-100 ОР код које су више вредности чврстоће при савијању измерене код узорака негованих у влажним условима. Вредности чврстоће при притиску су биле више код узорака негованих у влажним условима за све типове малтера. Изразито високе вредности чврстоћа при притиску, које превазилазе препоручене вредности из литературе, забележене су код мешавине 1/1-100 ОР, неговане у влажним условима.
4. Узевши у обзир све напред наведено, може се закључити да је код оба типа малтерских мешавина негованих у влажним условима дошло до пуцоланске реакције између агрегата од дробљене опеке и креча. Производи ове реакције су израженији код малтера за завршни слој где је присутан већи проценат врло финих честица овог агрегата. Малтери неговани у лабораторијским условима очвршћавали су развојем реакције карбонатизације, која је праћена коришћењем фенолфталеинског теста. До старости од 60 дана реакција је, према овом тесту, завршена само за мешавину 1/3-50.
5. Када се пореде мешавине справљене у оквиру два типа малтера у светлу стварања једног система за спољашње малтерисање, показује се да међу испитиваним мешавинама нема кандидата који се издвајају за ову намену. Код мешавина за основни слој можемо сматрати да малтер 1/3-100 ОР негован у влажним условима задовољава препоруке и резултате који се налазе у литератури. Међутим, између мешавина за завршни слој не може се извршити одговарајући одабир, пре вршења додатних испитивања. Предлог је да се изврше испитивања физичко-механичких својстава узорака малтера 1/1-50 ОР негованих у влажним условима. Такође, потребно је испитати и могућност да се код малтера са вишим процентом замене природног агрегата делимично изврши и замена креча у циљу добијања малтера нижих механичких својстава.

7.3 Трајност малтера са додатком зеолита

Приликом испитивања трајности изабраних малтерских мешавина, формиран су композитни узорци који су се састојали од подлоге од природног камена и два слоја малтера (основног и завршног). У раду су приказани резултати испитивања отпорности на дејство мрза и отпорности на дејство растворљивих соли кречних малтера са додатком зеолита, спроведених на композитним, али и појединачним малтерским узорцима. Резултати су поређени са резултатима испитивања отпорности на наизменично квашење и сушење композитних узорака. На основу резултата испитивања и примећених појава током трајања испитивања могу се извући следећи закључци:

1. Облик, димензије и начин формирања композитних узорака показали су се као адекватни за спровођење планираних испитивања. Потребно је додатно истражити да ли је препоручљиво да се пре спровођења испитивања трајности изврши бар један циклус квашења и сушења узорака коришћењем дестиловане воде.
2. Примењени поступак испитивања отпорности на дејство мрза показо се као адекватан, с обзиром на то да је до појаве оштећења на композитним узорцима долазило постепено и да се могу пратити разлике у понашању између типова узорака. Овакав начин испитивања је сувише ригорозан за појединачне малтерске узорке, код којих долази до израженије појаве оштећења, или чак до лома узорака пре завршетка испитивања (нпр. малтери 1/1-20).
3. Сви испитани типови композитних узорака показали су добро понашање након цикличног излагања смрзавању и одмрзавању. Иако је дошло до појаве прлина на површини и на бочним странама узорака, није дошло до отпадања делова малтера. У случају малтера В/100 формирана је мрежа врло финих прлина, које су тешко уочљиве голим оком. Такође, у случају типова узорака В/100 и В/50 дошло је до прираштаја вредности чврстоће приањања након завршетка испитивања, што такође упућује на закључак да би пре започињања испитивања било пожељно извршити један циклус квашења и сушења узорака.
4. Показано је да испитивање на композитним узорцима обезбеђује краће трајање сваког од циклуса за 5-10 дана што би значајно утицало на скраћење целог процеса испитивања отпорности на дејство растворљивих соли. Иако је поступак омогућио рекристализацију соли, како у случају натријум-хлорида, тако и у случају натријум-сулфата, могуће је извршити додатне корекције испитивања у оба наведена случаја. У случају третирања узорака раствором натријум-хлорида, само у случају једног узорка типа А и узорака типа В/50 остварена су значајнија оштећења површинског слоја малтера. У случају коришћења раствора натријум-сулфата, оштећења која су се појавила на узорцима типа В/100 била су превише агресивна, са наглим појављивањем већ на почетку 2. циклуса.
5. На основу визуелног праћења узорака током испитивања и на основу испитивања расподеле соли по висини узорка урађене коришћењем методе XRF, закључено је да су се малтери у случају третирања раствором натријум-хлорида понашали као проводници, а у случају третирања раствором натријум-сулфата као акумулирајући малтери. Такође, у случају малтера типа В/100 примењено је веће задржавање соли и у нижим слојевима малтера, у односу на узорке типа А. Ово је посебно изражено код малтера са већим процентом зеолита у случају деловања раствора натријум-сулфата. Резултати SEM-EDX анализе показују да је у овом случају највероватније дошло до стварања експанзивних производа као што је еtringит, који везују за себе велики број молекула воде и доводе до физичког разарања малтера.
6. Резултате испитивања чврстоће приањања није било могуће искористити као меру отпорности композитних узорака на дејство растворљивих соли, због превеликих оштећења на самим површинама узорака планираних за испитивање. Чак и након уклањања оштећеног слоја, није било могуће остварити одговарајућу адхезију између лепка и површине малтера. У овом случају предност су имали појединачни малтерски узорци код којих је било могуће испитати чврстоћу при притиску након завршетка последњег циклуса.

7.4 Препоруке за коришћење добијених резултата

Како се сваки историјски објекат разликује према начину градње, примењеним материјалима, специфичним географским и микроклиматским одликама поднебља, претходно изведеним санационим радовима и слично, приликом одабира материјала за рестаурацију, а посебно у случају малтера за спољашње малтерисање потребно је размотрити следеће:

- Уколико је могуће потребно је узети узорке постојећих малтера на објекту, као и узорке материјала коришћеног за зидање. Узорковање се врши тако да су оштећења постојећих материјала минимизована, као и утицај на естетски изглед објекта, у сарадњи са колегама других заинтересованих струка, као што су архитекте и конзерватори;
- Извршити TG/DTA, XRF и MIP анализе на узетим узорцима, да би се дошло до информација о хемијском саставу малтера (да ли се ради о чисто кречним малтерима или малтерима у којима постоје производи пуцоланске реакције), затим до информација о минералошком саставу малтера, као и о укупној порозности и расподели димензија пора испитиваног малтера. Уколико ове методе нису доступне, могуће је користити и друге методе описане у оквиру уводног дела дисертације, које омогућавају сагледавање жељених информација.
- Добијене резултате је потребно упоредити са резултатима оствареним на малтерским мешавинама приказаним у оквиру ове дисертације. Уколико се ради о малтерима сличног минералошког и хемијског састава, могуће је међу испитиваним мешавинама потражити кандидате за малтере за малтерисање. Важно је напоменути да је у овом случају потребно извршити испитивање физичко-механичких и микроструктурних својстава ових малтера када се негују у условима који одговарају условима средине на посматраном објекту.
- Уколико малтерске мешавине приказане у овом раду нису одговарајућег минералошког или хемијског састава, потребно је потражити друге компонентне материјале и спровести испитивања на новоформираним мешавинама. При старости од 28 дана, могу се извршити TG/DTA и XRF анализе, да би се потврдила адекватност хемијског и минералошког састава малтера новосправљених малтера. Препорука аутора је да се при старости од 90 дана изврше испитивања чврстоће при савијању и притиску, коефицијента капиларног упијања воде и упијање воде, отворене порозности и паропропустљивости, као и расподеле димензија пора малтера.
- Уколико на објекту постоје трагови ефлоресценције, потребно је узети узорке са тих места, да би се утврдило које растворљиве соли се могу очекивати у малтерима у условима експлоатације. У зависности од врсте присутних соли, потребно је спровести испитивање отпорности малтера на дејство ових соли на композитним узорцима справљеним од одабране врсте малтера нанете на подлогу чија својства одговарају материјалима коришћеним за зидање посматраног објекта.

Наравно, услед могућих специфичности посматраног објекта, евентуално треба спровести и додатна испитивања која нису обухваћена овом дисертацијом.

7.5 Смернице за даљи рад

У случају кречних малтера са додатком природног зеолита потребно је испитати и могућности примене зеолита са осталих налазишта која су отворена или ће бити отворена на територији Србије. Такође, било би интересантно упоредити понашање малтера справљених са хидратисаним кречом са својствима малтера справљеним са кречним тестом. Истовремено, својства испитаних малтера било би пожељно упоредити са малтерима код којих би као везиво био употребљен креч који је одлежао дужи (неколико година) или краћи временски период (један до два месеца).

У даљим истраживањима кречних малтера са додатком дробљене опеке потребно је испитати додатне малтерске мешавине за завршни слој, с обзиром на то да у склопу спроведених испитивања није одређен одговарајући кандидат за овај тип малтера. Корекције које би биле препоручене јесу да се финији део коришћеног агрегата од опеке сматра делимичном заменом за креч. Такође, потребно је испитати својства малтера са делимичном заменом од 50% природног агрегата дробљеном опеком, негованог у лабораторијским условима. Физичко-механичка својства одабраних малтерских мешавина са додатком дробљене опеке требало би испитати и при старостима од 90 и 180 дана. Иако резултати развоја механичких својстава малтера негованих у влажним условима показују да у овим мешавинама долази до пуцоланске реакције на површини и крупнијих зрна агрегата, ову тврдњу би требало додатно поткрепити резултатима минералошке анализе и праћењем развоја расподеле димензије пора са повећањем старости ових малтера. Уколико би биле оформљене мешавине за основни и завршни слој такве да одговарају препорукама које се могу наћи у литератури, потребно је извршити проверу трајности композитних узорака направљених према раније изнетим препорукама.

Када је реч о испитивању отпорности на дејство мраза кречних малтера са додатком зеолита на композитним узорцима, потребно је проверити утицај већег броја циклуса на испитиване узорке, а такође и да ли би додатна припрема узорака кроз један или више циклуса квашења и сушења, пре спровођења испитивања, имала позитиван ефекат на резултате испитивања.

У случају испитивања малтера на дејство растворљивих соли, било би потребно испитати могућност раздвајања циклуса при коришћењу различитих врста соли, тако да се узорци третирају раствором натријум-хлорида излажу цикличним променама влажности, док би се узорци третирају раствором натријум-сулфата излагали цикличним променама температуре. Такође, потребно је смањити коришћени проценат соли у раствору натријум-сулфата, да би се избегла нагла појава великих оштећења као што се десило у случају узорака типа В/100. Слично као и код испитивања отпорности на дејство мраза композитних узорака, потребно је испитати да ли би додатна припрема узорака кроз један или више циклуса квашења и сушења имала позитиван ефекат на резултате испитивања. Да би се добила квантификована оцена отпорности узорака на дејство растворљивих соли, потребно је размотрити коришћење неких метода локалне деструкције као што је на пример метод отпорности на бушење (*drilling resistance method - DRM*).

На крају, с обзиром на то да је сваки историјски објекат саграђен са одређеним специфичностима и да је у великој мери зависан од различитих локалних микроклиматских, географских и геолошких фактора било би од великог значаја пронаћи објекат на чијој фасади би се могло урадити пробно поље сачињено од два типа малтера за малтерисање. Коришћење недеструктивних метода (нпр. XRF) омогућило би праћење количине соли на површини објекта. Коришћење минералошких испитивања (нпр. XRD, SEM) на малим узорцима узетим

са објекта, омогућило би да се развој продуката пуцоланске реакције упореди са резултатима добијеним на узорцима негованим у лабораторијским условима. Вишегодишње праћење оваквог пробног поља фасадних малтера, омогућило би поређења оштећења насталих у амбијенталним условима са оштећењима насталим приликом испитивања отпорности композитних узорака на дејство мраза и растворљивих соли у лабораторији.

А Преглед метода испитивања трајности кречних малтера

Табела А.1: Преглед метода за испитивање отпорности на наизменично квашење и сушење

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Бр. узор.	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина	Коментар
S. Ravia, E. Treacy [109]	коцка	5×5×5	-	1. Погапање у воду T=20 ± 0,5°C током 16 ч. 2. Сушење у сушници на 105°C током 6 ч.	20	губитак масе	Тест је или недовољно осетљив на промене у малтерима на бази креча или је недовољно агресиван.
S. Martinez-Ramirez et al. [79]	коцка	3,5	2	1. Прскање током 2 ч. на T=20 ± 2°C Сушење током 2 ч. коришћењем врућег ваздуха T=40°C	390	-	Током дела циклуса који је обухватао влажење узорака повремено су симулиране и киселе кише.
A. El-Turki et al. [156]	цилиндар	d=1,8, h=3,6	-	1. Прскање водом током 10 min - засићење узорака 2. Сушење током 20 ч. у вентилисаном комори	-	чврстоћа при притиску	Циклично квашење и сушење доводи до раста кристала поргладита на површини узорка и повећава чврстоћу при притиску узорака тако што спешује реакције хидратације и карбонатизације.

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Бр. узор.	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина	Коментар
E. Franzoni et al. [49] (засновано на RILEM Technical Committee 127-MS)	композ. узорци од опека спојених малте- ром	12×12×38 (спојни- ца 10 mm)	5	1.Узорци су уруче- ни до висине од 20 mm у дејони- зовану воду. Ни- во воде је одржа- ван константним повременим допу- њавањем посуде.	4	директно смицање, садржај соли, расподела величина пора.	-
				2.Сушење у венти- лисаној сушници на T=60 ± 5°C то- ком 48 ч.			
E. Franzoni et al. [48]	композ. узорци од опека спојених малте- ром	12×12×38 (спојни- ца 10 mm)	4	1.Узорци су уруче- ни до висине од 20 mm у дејони- зовану воду. Ни- во воде је одржа- ван константним повременим допу- њавањем посуде.	6	директно смицање, садржај соли, расподела величина пора.	Утицај влажности узо- рака на вредности сми- цања провераван је та- ко што је половина узо- рака испитана у сувом, а половина у водом за- сићеном стању након завршетка циклуса.
				2.Сушење у венти- лисаној сушници на T=60 ± 5°C то- ком 72 ч.			

Табела А.2: Преглед метода за испитивање отпорности на дејство мраза

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
SRPS U.M8.002 т.14[149]	призма	4×4×16	1.4 ч. на T=-20°C 2.4 ч. у води на T=+20°C	25	пад вредности чврстоће при притиску
ČSN 72 2452	призма	4×4×16	1.4 ч. на T=-20°C 2.2 ч. у води на T=+20°C	15	пад вредности чврстоће при савијању или чврстоће при притиску
SRPS EN 1015- 21[134]	малтер на подлози	30×30 или 40×40	1. начин: 1.Загревање узорака уз помоћ инфраред лампе до T=60°C током 8 ч. ±15 min. 2. начин: 1.Делимично урањање узорака са намалтерисане стране до дубине од отприлике 5 mm у воду T=20±1°C током 8 ч.±15 min	4	Током сваког циклуса са кондиционирања бележи се појава микропрслина, пукоги-на или других оштећења. Након завршетка испитивања мери се паропропустљивост система и адхезија малтера за подлогу.
EN 12004- 2:2017[140]	слојевити узорци малтер + опека	9×9	1.2 ч. хлађење до T=-15°C одржава се током 2 ч. 2. T=-15°C одржава се током 2 ч. 3.Узорци се погапају у воду T=+15°C током 2 ч.	25	адхезија испитивања на директним загазањем (потребно је било да чврстоћа при-ањања буде већа од 0,5 МРа и пре и након излагања узорака ци-кличном смрзавању и одмрзавању)

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
Sandro Botas al.[26]	призма	4×4×16	Припрема: узорци се засите водом и смештају у пластичне кесице Узорци се два пута дневно излажу температури од 1. -10°C и 2. +10°C при чему се на екстремним температурама држе у трајању од по 2 ч.	40	пад масе узорка (испитивање је прекидано уколико је пад масе био већи од 30%)
J. Lanas et al. [68]	-	-	1.Засићење узорака до константне масе на собној температури 2.Излагање T=-10°C до потпуног смрзавања узорака	2-11	бележене су визуелне промене на узорцима након сваког циклуса и означене оценама од 0 до 5
T. Cerulli et al.[33]	коцка	10×10×10	1.2 ч. на T=-15°C 2.2 ч. у води на T=+15°C	-	промена масе
A. Izaguirre et al.[61]	призма	4×4×16	1.Узорци су засићени водом 1.Узорци су током 24 ч. чувани на T=-10°C	14	мерена је промена масе узорака, чврстоћа при притиску и вршен визуелни преглед, а промене у хемијском и минералношћом саставу праћене су помоћу FTIR спектроскопије, XRD, TG/DTA и MIP анализе.

Табела А.3: Преглед метода за испитивање отпорности на дејство растворљивих соли

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
A. Peterová et al. [113]	коцке	4×4×4	Тест је заснован на EN 12370. 1. Сушење до константне масе. 2. Погапање у 14% раствор Na ₂ SO ₄ током 2 ч. 3. Сушење до константе масе на T=60°C са високом иницијалном RH	15	број циклуса до потпуног уништења узорака
ASTM C88-05 (A. Klasińska- Korasza, R. Tišlovab [65])	компози узорци	малера дебљине 2 cm)	1. Погапање у 14% раствор Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O током 4 ч. Припрема: Сушење до константне масе 2. Сушење на T=60°C током 8 ч. 3. Хлађење на собној температури током 6 ч.	15	губитак масе, адхезија малтер - подлога (према ASTM D7234-12)
P. Faria et al. [46]	1/2 призме	4×4×8 cm)	Тест је заснован на EN 12370:1999. Сушење узорака који су коришћени у тесту капиларног упијања до константне масе Припрема: Погапање у засићен раствор NaCl током 24 ч., а затим сушење до константе масе на T=105°C (током отприлике недељу дана)	25 (или де-струкција узорка)	Након сваког циклуса мерена је маса и извршен визуелни преглед узорка. количина задржаних хлорида (након акумулације соли), промене масе и појава оштећења (на недељном нивоу)

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
S. Ravia, E. Treacy [109]	коцка	5×5×5	1.Потапање у 14% раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ током 4 ч. - $\gamma=1055 \text{ kg/m}^3$ на $T=20^\circ\text{C}$ 2.Сушење у претходно загрејаној сушници на рагури током 6 ч. $T=105^\circ\text{C}$ током 15 ч.	20	
Cláudia Sofia Araújo Agostinho [3]	1/2 при-зме призма	4×4×8 4×4×16	1. начин - Премазивање епоксидном смолом и затим потапање у раствор соли (15% NaCl) током 48 ч. 2. начин - Урањање у раствор NaCl који је током две недеље мењан на сваких 48 ч.		губитак масе, променене у упијању воде
N. Bianco et al. [22]	коцка компози узорци	4×4×4 14×10×5 (малтер - 1 cm)	Тест је заснован на EN 12370:1999. 1.Сушење до константне масе 1.Страна на којој се налази камен је уроњена у 15% раствор Na_2SO_4 у висини од неколико cm. 2.Потапање у 14% раствор Na_2SO_4 3.Узорци су чувани овако док није достигнута равнотежа у површина промени масе, што се десило након 14 дана.	15 1	фотографски записи, промене масе узорака у односу на почетну масу након сваког циклуса и брзина проласка ултразвучних таласа у сва три правца, на слојевитим узорцима мерена је и адхезија.

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
G. Cultrone, E. Sebastian [37]	компол. узор.	блокови: 5×4×3, мал- тер: 5×4×1	1. Страна на којој се налази ка- мен је уроњена у засићени ра- створ Na ₂ SO ₄ (172,4 g соли је рас- творено у 1 l дејонизоване воде) у висини од неколико cm.	3. Узорци су чувани овако док није достигнута равнотежа у промени месе, што се десило након 20 дана	фотографски запи- си, промене масе узорака. Промена порозности праће- на је коришћењем MP, а минералогии ја соли уз помоћ XRD. На слојеви- тим узорцима ме- рена је и адхезија.
S. Andrejkovi- čová et al. [6]	призма	4×4×16	1. Узорци при- ремљени као за тест капи- ларног упијања су уроњени у раствор NaCl (27 g NaCl у 1 l воде) током 7 ч.	3. Ова два корака поновљена су 10 пута 4. Чување у ко- мори на T=20°C и RH=65% током две недеље	визуелни прегле- ди, промене масе (током испитива- ња), чврстоћа при савијању и прити- ску, а морфологија и структура су ана- лизирани уз по- моћ XRD и SEM- EDS (након завр- шетка испитива- ња)

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина	
A. Fragata et al. [47]	композ. узорци (нови) си- стем за вен- тили- сане фаса- де)		<p>1. Узорци су делимично урође- ни у раствор NaCl (27 g NaCl у 1 l воде) при T=20°C и RH=65%.</p> <p>2. Мерена је маса периодично на свака 3 дана до достигања пот- пуног засићења.</p>	3. Узорци су засићени након от- прилике 7 дана, и затим су осу- шени у вентилисаној сушници на T=60°C	6	визуелни прегле- ди, микроскопски преглед, кванти- фикација хлорида, SEM
T. Cerulli et al. [33]	композ. узор- ци	10×20×30	<p>Припрема: Мал- тер је нанет на узорак опеке на- кон његовог за- рањања у за- сићен раствор NaCl током 3 да- на</p>	1. Композ. узорци су зарођени (са стране опеке) до половине висине током 24 ч. у засићеном раствору NaCl	9	TG/DTA, XRD, SEM на узорцима узе- тим из различитих делова опеке и малтера.

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
T. Diaz Goncalves [38]	основа узор- ци	5×5 cm, мал- тер - 20 mm,	Припрема: Су- шење до кон- стантне масе на урањање у T=60°C и хла- ђење на соб- ној температу- ри при RH=50%, креч- ни мал- тер	3. Чување током 16 ч. на T=40°C RH=20% 8 ч. на T=20°C, RH=50% 5	мерење масе, пра- ћење оштећења (на недељном нивоу), расподела соли кроз узорак (након завршетка испитивања)
L. Falchi et al. [44]	компол. узор- ци (два слоја малте- ра - подло- га од опеке)	16×12×3 (опека 2 cm, први слој 0,75 cm, други слој 0,25 cm)	Засновано на методи препоруче- ној у оквиру пројекта COMPASS. 1. Узорци (који нису заптивени ни са једне стране) су уроњени у 3% раствор NaCl (што одгова- ра салинитету морске воде) са стране опеке током 24 ч.	4 (без уклањања наслага соли)	промена масе, фо- тографски запи- си, микроскопски преглед и кало- риметријска мере- ња, површинска тврдоћа методом склерометра

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
D. Gulotta et al. [56] (модификована RILEM MS-A.2 процедура)	призме	4×4×16	узорци су запливени са четири бочне стране и осушени до константне масе на T=60°C узорци су урочњени до висине од 1 cm у 10% раствор Na ₂ SO ₄ током 2 ч. 3.Узорци су неговани при T=20°C и RH=50%	циклуси су понављани док није дошло до појаве значајних општећења на узорцима	након сваког недељног циклуса узорци су сушени на T=60°C. Са прве групе узорака су уклоњени наслаге соли а на свим узорцима је измерена маса.
	компози узорци опеке спојене малтером	25×24	1.Узорци су урочњени у 10% раствор Na ₂ SO ₄ (у свему према наведеним препорукама) 2.Након сваке 4 недеље у систем је додавана вода	10 циклуса током 12 месеци	посматрање под микроскопом, FTIR, XRD, MIP, ESEM, scanning laser profilometry

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
Е. Franzoni et al. [49](за- сновано на RILEM Technical Committee 127-MS)	композ. узор- ци, опеке споје- не малте- ром	12×12×38 (спој- ница 10 mm)	1.Узорци су уроњени до ви- сине од 20 mm у 8% раствор Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O током 48 ч. Висина раствора је одржавана констант- ном повременим допуњавањем посуде.	4	тест директног смицања, одре- ђивање садржаја соли и дистри- буције величина пора. Избор броја циклуса заснива се на визуелним посматрањи- ма површине (количина и дебљина слоја ефлоресценције).
Е. Franzoni et al.[48]	композ. узор- ци, опеке споје- не малте- ром	12×12×38 (спој- ница 10 mm)	1.Узорци су уроњени до ви- сине од 20 mm у 8% раствор Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O и 2% раствор NaCl, T=20°C±2°C током 48 ч. Висина раствора је одржавана констант- ном повременим допуњавањем посуде.	6	2.Узорци су смештени у венти- лисану сушницу на T=60°C±5°C током 72 ч. (овај период омогу- ћава довољно сушење узорака, а да испитивање не траје предуго)

Табела А.4: Преглед метода за испитивање отпорности на убрзано старење

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
A. Izaguirre et al. [61]	призма	4×4×16	првих 12 ч. RH=95% и ч. RH=30%, T=12°C изложени ефекту кише, T=35°C; других 12 ч. RH=20% и T=45°C изложени UV светлости вљено 2 пута	1 ч. током RH=95% и током 12 ч. RH=0% и T=-5°C изложени ефекту кише	промена масе, чврстоћа при притиску и визуелни преглед, а промене у хемијском и минералашком сававу праћене су помоћу FTIR спектроскопије, XRD, TG/DTA и MP анализа
J. Lanás et al. [68]	призма	4×4×16	током 160 min RH=60% и T=12°C, затим током 160 min RH=30% и T=35°C изложени UV светлости, затим током 160 min RH=60% и T=12°C изложени ефекту кише, затим током 160 min RH=80% и T=12°C изложени ефекту кише	160 min RH=30% и T=35°C изложени UV светлости, затим током 160 min RH=60% и T=12°C	промена масе, чврстоћа при притиску и визуелни преглед, а промене у структури праћене су уз помоћ мерења отворене порозности и SEM анализе

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	летњи дан: то- ком 3 ч. RH=95% и T=60°C, лет- ња ноћ: током 3 ч. RH=40% и T=- 10°C	зимски дан: то- ком 3 ч. RH=95% и T=30°C, зим- ска ноћ: током 3 ч. RH=95% и T=- 10°C	летњи дан и зимски дан и ноћ понављани су по 4 пута уза- стопно	Бр. циклуса	Мерена величина
S. Andrejkovičova et al. [6]	композ. узорци (подлога од непече- чене опеке)	слој малтера је дебљине око 2 cm нанет у 1 или 2 слоја					42	Маса пре почетка испитивања, а за- тим на сваких 7 да- на.
É. Norvaišien et al.[102]	композ. цилин. узорци	преко кога је нанесена фасадна боја	током 48 ч. узор- ци су излагани условима магле при T=9°C	током 456 ч. из- лагани су UV зрачењу 290 nm до 400 nm ин- тензитетом од 35 W/m ² до 40 W/m ²	10 пута су узор- ци смрзавани током 5 ч. на T=-10,5°C, 10 пу- та имитација ки- селих киша са pH вредношћу од 2,5 током 7 ч.	утицај високих температура: 31°C током 180 ч., 39°C током 100 ч., 49°C током 75 ч.		Промена коэфаци- јента капиларног упијања током пр- ва 2 ч. након ци- клуса који описују 1, 2, 3 и 4 године убрзаног старења.
Y. Govaerts et al. [55](EN 1015-21 узорци, EN 16383 и NBN B62-400- циклуси)	композ. узорци, основа опека	1. слој 3 mm, 2. слој 25 mm, 3. слој 3 mm, 4. слој 2 или 4 mm	80 циклуса топлота-киша	5 циклуса топлота- хладноћа	30 циклуса смрзавања- одмрзавања	Између сваког сега циклуса узорци су кон- диционирани најмање 48 ч. на T=10°C - 25°C и RH=50%		pull-off (7 узорака пречника 5 cm и 2 пречника 8 cm) као и отпорност на удар тврдог тела, XRD анализа соли

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
A. Arizzi et al. [10]	призма	4×4×2	припрема:узорци су мањом површином ослоњени на слој песка који је или навлажен или потопљен у раствор соли у зависности од испитивања, затим током 3 ч. RH=40% и T=40°C уз утицај осветљења	3 ч. RH=70% и T=15°C(у случају старења са утицајем соли дејством капиларног пењања у овом кораку је укључено и прскање водом, а у случају старења уз површинско нагомиланање соли, у овом кораку су узорци прскани раствором соли)	30 промена масе узорака, брзина пропадања, опис оштећења, XRD, MIP, ESEM
T. Cerulli et al. [33] (према ASTM 26A)	призма	4×16×1	током 1 ч. и 40 min RH=50% и T=63°C	током 20 min T=50°C, изложени киши	промене масе узорака и површинске промене

Метода/ Аутори	Облик узорка	Дим. узорка [cm]	Опис циклуса	Бр. циклуса	Мерена величина
J. Vochen, A. Nowoswiat [23] (засновано на хелија-ISO 15686-2:2012)	призма и композ. узорци (2 суб-страга хелија-сти бетон и пешчар)	4×4×16, малтерски слој 12 mm	током 50 min изложени дејству кише (335 mm на вертикалној површини) са просечном брзином ветра од 2,8 m/s. Ова количина воде одговара 597 mm кише на хоризонталној површини.	100	Чврстоћа при са-вијању и притиску, упијање воде и капиларно упијање, запреминска и специфична маса, укупна и отворена порозност, отпорност на дејство мрза, адхезија за подлогу, паропропустљивост и термичко ширење.
A. Velosa, R. Veiga [165]	слојевити узорци (основа опека преко један слој малтера)	дебљина слоја 2 cm	током 4 ч. затим током 16 ч. узорци су сушени, а затим током 4 ч. дејству кише интензитета 1 l/min	5	паропропустљивост и адхезија

Б Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене и спрашене опеке [84]

Табела Б.1: Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком спрашене опеке

Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Teutonico et al., 1994	1:3 (креч:песак) 1:3:1 (креч:песак:керамика) 1:2,5:1 (креч:песак:керамика) 1:2,5:0,5 (креч:песак:HTBD)	хидратисани креч, кречно тесто и хидраулични креч	спрашена опека HTBD - <i>high temperature insulant refractory brick dust</i>	Додатак спрашене опеке значајно утиче на својства кречних малтера. Опека печена на ниским температурама има најповољнији утицај на чврстоће и трајност кречних малтера.
Al-Rawas et al., 1998	1:0,33:0,67 (керамика:креч:песак) масене пропорције	хидратисани креч	неколико глина са различитим температ. печења	Испитивања чврстоћа при притиску показала су супериорност керамике произведене у <i>Al-Hamra</i> у односу на остале испитиване материјале.
Cortina et al., 2002	1:1,5:2 (креч:керамика:песак) 1:1,5 (креч:керамика) 1:2 (креч:керамика) 1:2,5 (креч:керамика) 1:3 (креч:керамика) масене пропорције	хидратисани креч	спрашени шамот (отпад из керамичке индустрије)	Најбољи резултати постигнути су за масени однос између 1,5 и 2, шамот печен на температури од 1000°C и водовезивним фактором између 1 и 1,5.
Charola et al., 2005	1:1:4 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	спрашена керамика из термички третираних керамичких ватроотпорних опека	Малтери показују боље механичке карактеристике, осим у случају када је коришћен материјал печен на ниским температурама у кратком временском интервалу (700°C - 0,5 ч.). Отпорност на дејство хлорида и сулфата је побољшана са додатком спрашене керамике.
Faria-Rodrigues, 2005	1:0,5:3 (креч:керамика:песак) 1:1,5:5 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	спрашена керамика	Малтери са агрегатом од керамике која је печена у дужим временским интервалима имају виша и повољнија механичка својства и сви малтери са керамиком имали су задовољавајућу отпорност на дејство хлорида.

Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Moropolou et al., 2005	1:1:2 (креч:керамика:песак) масене пропорције	кречно тесто и хидратисани креч	спрашена керамика	Малтери са хидратисаним кречом и спрашеном опеком показали су најбоља механичка својства са ниским односом између чврстоће при притиску и савијању, као индикатором ниског модула еластичности, што је повољно за малтере за рестаурацију.
Velosa, 2006	1:1:4 (креч (1):керамика(3):песак) 1:1:2,5 (креч(1): керамика(4):песак) 1:1:1 (креч(2): керамика(4): песак)	(1) хидратисани креч и (2) кречно тесто	(3) спрашена опека и (4) дробљена опека	Спрашена опека олакшава процес сушења, умањује капиларно упијање воде и смањује скупљање. Дробљена опека повећава чврстоћу при савијању малтера.
Bakolas et al., 2008	1:1 (керамика/креч) 1:2(керамика/креч) 1:3 (керамика/креч) масени односи	хидратисани креч	спрашена керамика	Утрошак калцијум хидроксида увећава се са повећањем односа спрашене керамике и креча, што је потврђено и резултатима чврстоће при притиску.
Matias et al., 2008	1:3 (креч:песак), 1:4 (цемент:песак), 1:0,5:3 (креч:керамика(1):песак), 1:0,5:1:2 (креч:керамика(1):керамика (2):песак), 1:6 (креч:песак), 1:5,3 (цемент:песак), 1:0,6:1,4:4 (креч:керамика (1):керамика (2):песак) масене пропорције	живи креч	(1)спрашена опека (2) дробљена опека	Малтери са односом 1:0,6:6 показали су унапређена механичка својства. Упркос томе што је присуство керамике негативно утицало на нека својства малтера, сви малтери су показали прихватљива својства са становишта конзервације и рехабилитације историјских објеката.
Budak et al., 2010	1:3 (креч:песак) са 1:2 односом керамика:агрегат и темп. печења од 25°C, 600°C и 1000°C	хидратисани креч	керамика са различитим темп. печења	Узорци са керамичким агрегатом печеним на температури од 600°C остварили су више вредности чврстоће при притиску у поређењу са малтерима са осталим керамичким агрегатима.

Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Veiga et al., 2010	1:1:4 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	спрашена керамика	Посматрани састав малтера са спрашеном опеком испуњава захтеве за механичким својствима, паропропустљивошћу, упркос томе што је коефицијент капиларног упијања изнад препоручених вредности.
Vejmekova et al., 2012	2,5:7,5 (креч:песак) 0,42:2,08:7,5 (керамика:креч:песак) масене пропорције	хидратисани креч	печена глина са три различита гранулом. састава	Додатак печене глине унапређује механичка својства малтера и отпорност на дејство мраза. Дифузија водене паре и упијање воде су ниже него код референтних малтера.
Navratilova (2016) [96]	1:3 (креч:песак), 1:1:6 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	6 врста спрашене опеке различитих произвођача	Пуцоланска активност спрашене опеке у највећој мери зависи од количине аморфне фазе, расподеле димензија честица и специфичне површине. Резултати показују да разлике у пореклу и производњи спрашене опеке утичу на својства малтера направљених са овим компонентним материјалом. То се мора узети у обзир приликом коришћења спрашене опеке као додатка кречним малтерима.
Mahindrad 2020 [95]	1:2:1 (кречно тесто:црни песак:жути песак), 1:1:1:1 (кречно тесто:црни песак:жути песак:керамика)	кречно тесто (хидратисани креч мешан са водом)	спрашена опека гранулације 0-2 mm	Додатак дробљене опеке поправио је механичка својства кречног малтера.

Табела Б.2: Преглед основних физичких и механичких својстава кречних малтера са додатком дробљене опеке

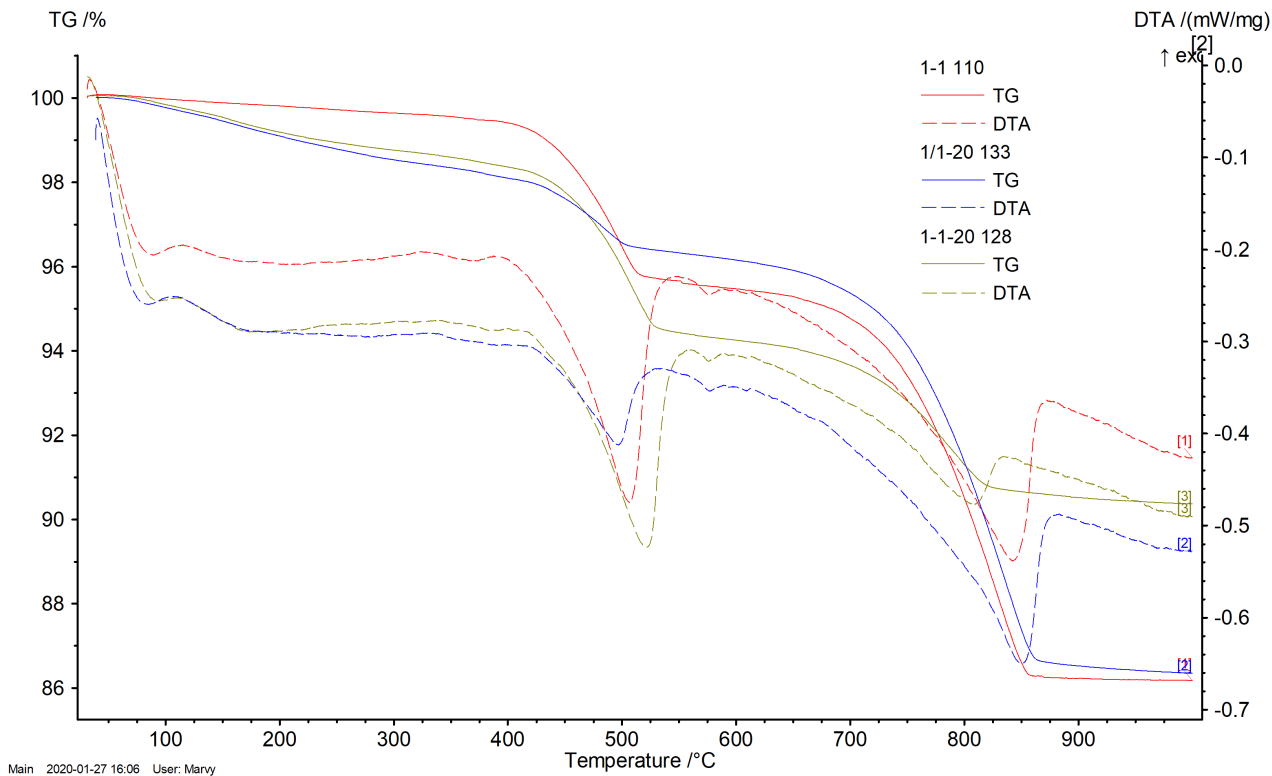
Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Baronio et al., 1997	1:3 (креч:агрегат) Агрегат је делимично замењен дробљеном керамиком (20,8%)	хидратисани креч	дробљена опека	Примећена је реакција у контактної зони између вежива и агрегата. Малтери су имали задовољавајућу запреминску масу и деформбилност након дужег периода неге.
Cortina et al., 2002	1:0,5:3 (креч:керамика:песак) 1:0,5:2 (креч:керамика:песак) 1:0,5 (креч:керамика) 1:1:3 (креч:керамика:песак) 1:1:2 (креч:керамика:песак) 1:1 (креч:керамика) 1:1,5:3 (креч:керамика:песак) 1:1,5:2 (креч:керамика:песак) 1:1,5 (креч:керамика) масене пропорције	хидратисани креч	дробљени шамот (отпад из керамичке индустрије)	Нису пронађени докази пуцоланске активности код малтера са крупним зрнима дробљеног шамота. Додатак овог типа дробљене керамике није утицао на промену чврстоћа при притиску и савијању малтера, тако да се агрегат може користити као замена за обичан песак.
Moropoulou et al., 2008	1:2,3 (креч:агрегат) - масене пропорције, агрегат је састојао од обичног песка (0-1 mm) и дробљене опеке (1-6 mm).	хидраулични креч	дробљена опека	Малтери са дробљеном опеком достижу квази-максималне вредности чврстоћа током првих месец дана, без значајнијих варијација ових вредности при већим старостима. Малтери су имали низак однос чврстоћа при притиску и савијању, што је један од показатеља ниске вредности модула еластичности, повољан за примену ових малтера приликом рестаурација и санација старих објеката.

Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Matias et al., 2008	1:3 (креч:песак) 1:4 (цемент:песак) 1:1:2 (креч:керамика(2):песак) 1:0,5:1:2 (креч:керамика(1):керамика(2):песак) 1:6 (цемент:песак) 1:5,3 (креч:керамика(2):песак) 1:1,4:4 1:0,6:1,4:4 (креч:керамика(1):керамика(2):песак) масене пропорције	живи креч	(1) спрашена опека (2) дробљена опека	Малтери са односом 1:1,4:4 показали су унапређена механичка својства. Упркос томе што је присуство агрегата од дробљене опеке негативно утицало на нека својства малтера, сви малтери се могу сматрати прихватљивим за примену у конзерваторским и рехабилитационим радовима.
Faria-Rodrigues and Henriques, 2004	1:3 (креч:песак) 1:1:2 (креч:керамика:песак) 1:0,5:2,5 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	дробљени стари црепови	Малтери су имали ниске вредности запреминске масе и високу отворену порозност, у складу са процентом учешћа агрегата од дробљених црепова. 1:1:2 малтер је имао ниске вредности коефицијента капиларног упијања и високе асимптотске вредности упијања воде, док је код малтера 1:0,5:2,5 примећено обрнуто понашање. Механичка својства су побољшана са повећањем учешћа агрегата од дробљених црепова. Отпорност на дејство хлорида је увећана са повећањем процента овог агрегата, што се може објаснити комбинацијом добрих механичких својстава и високе отворене порозности.

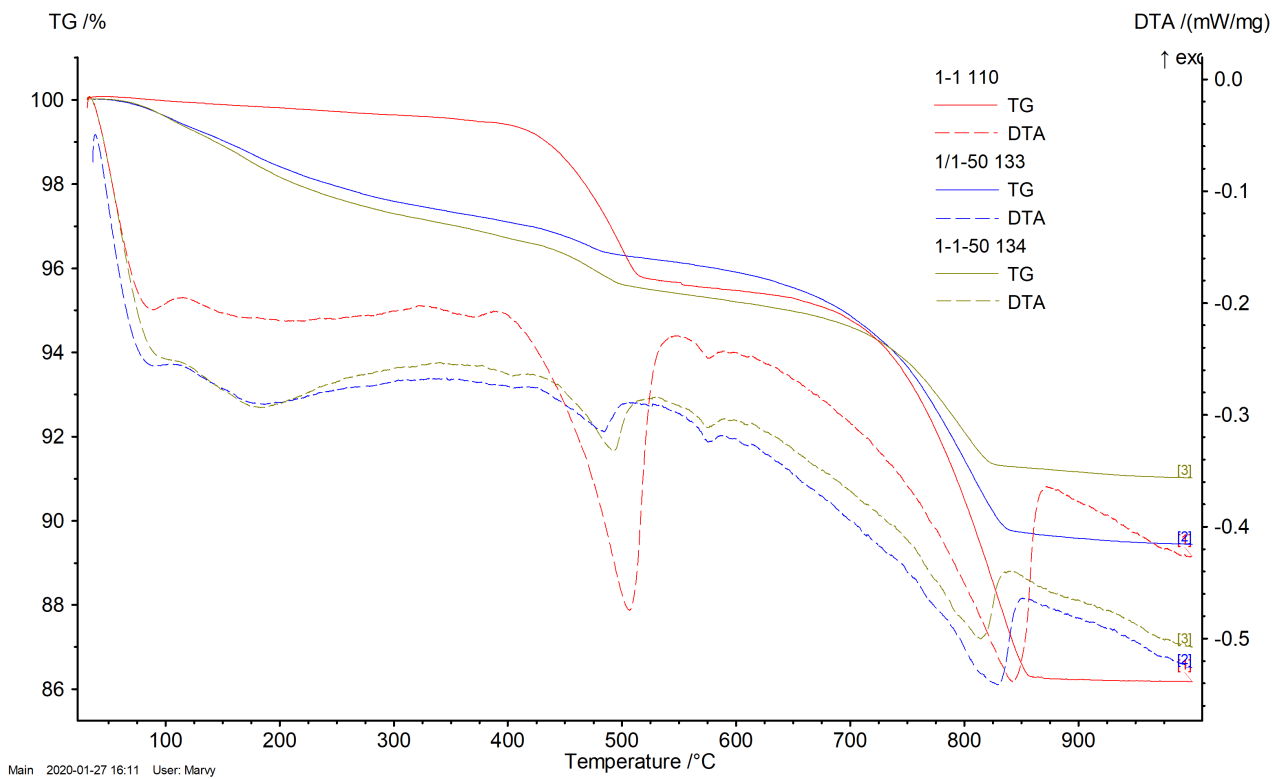
Аутор(и), година	Састави мешавина	Врста креча	Врста керамике	Основни закључци
Matias et al., 2013	1:3 (креч:песак) 1:0,6:2,4 (креч:керамика:песак) 1:1,2:1,8 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч и природни хидраулични креч	дробљена опека, цреп и грнчарија	Керамички отпад коришћен као агрегат повећава вредности механичких својстава. Боље перформансе показују кречни малтери са високим уделом керамичког агрегата и хидраулични кречни малтери са ниским уделом керамичког агрегата. Присуство керамичког отпада утиче на повећање упијања воде и смањење паропропустљивости ових малтера. Ипак, разлике у односу на референтне малтере нису велике.
Matias et al., 2016	1:2 (креч:песак) 1:0,4:1,6 (креч:керамика:песак) 1:0,8:1,2 (креч:керамика:песак)	хидратисани креч	дробљена опека, цреп, грнчарија	Кречни малтери са већим процентом учешћа керамичког агрегата испуњавају минималне захтеве за чврстоће при савијању и притиску за овај тип малтера. Вредности коефицијента капиларног упијања и замењујуће дебљине ваздуха су више од препоручених вредности за овај тип материјала.

**В Резултати TG/DTA анализе малтера са
додатком зеолита при старости од 90
дана**

В. Резултати TG/DTA анализе малтера са додатком зеолита при старости од 90 дана

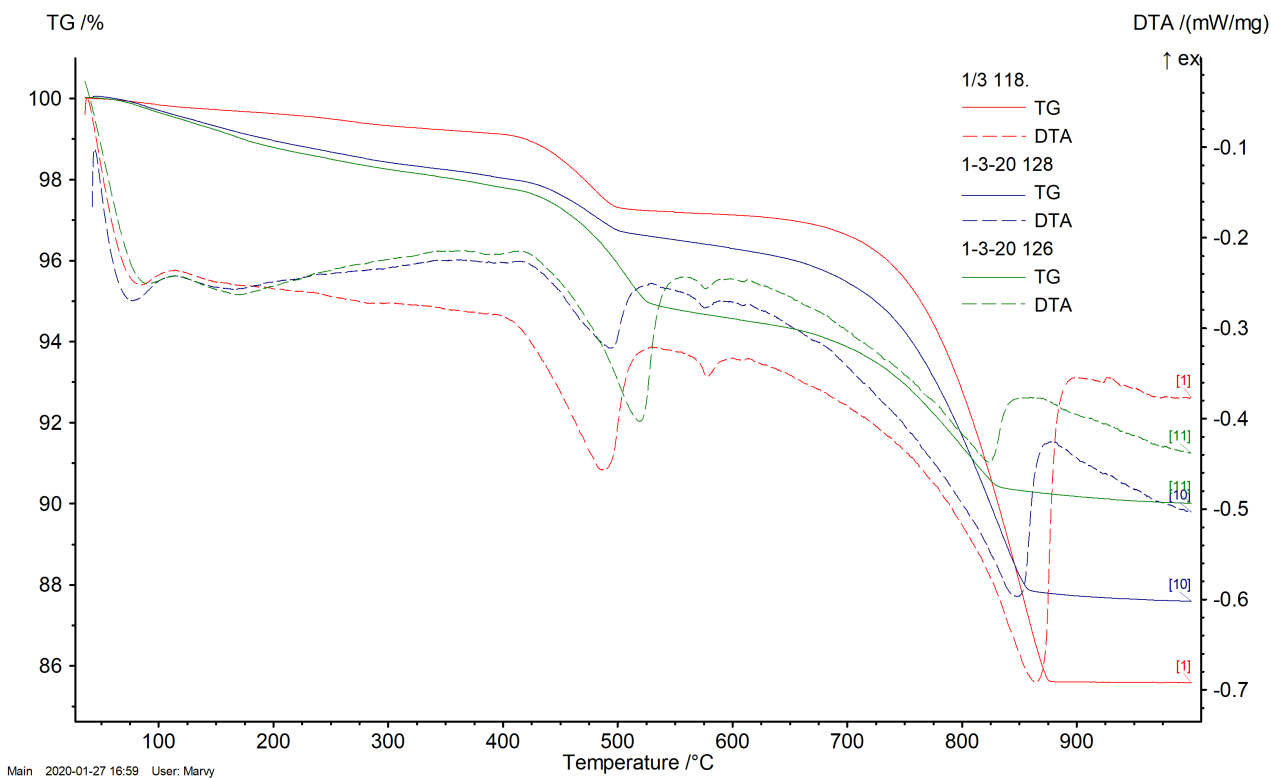


Слика В.1: Резултати TG/DTA анализе малтера 1/1-20 при старости од 90 дана

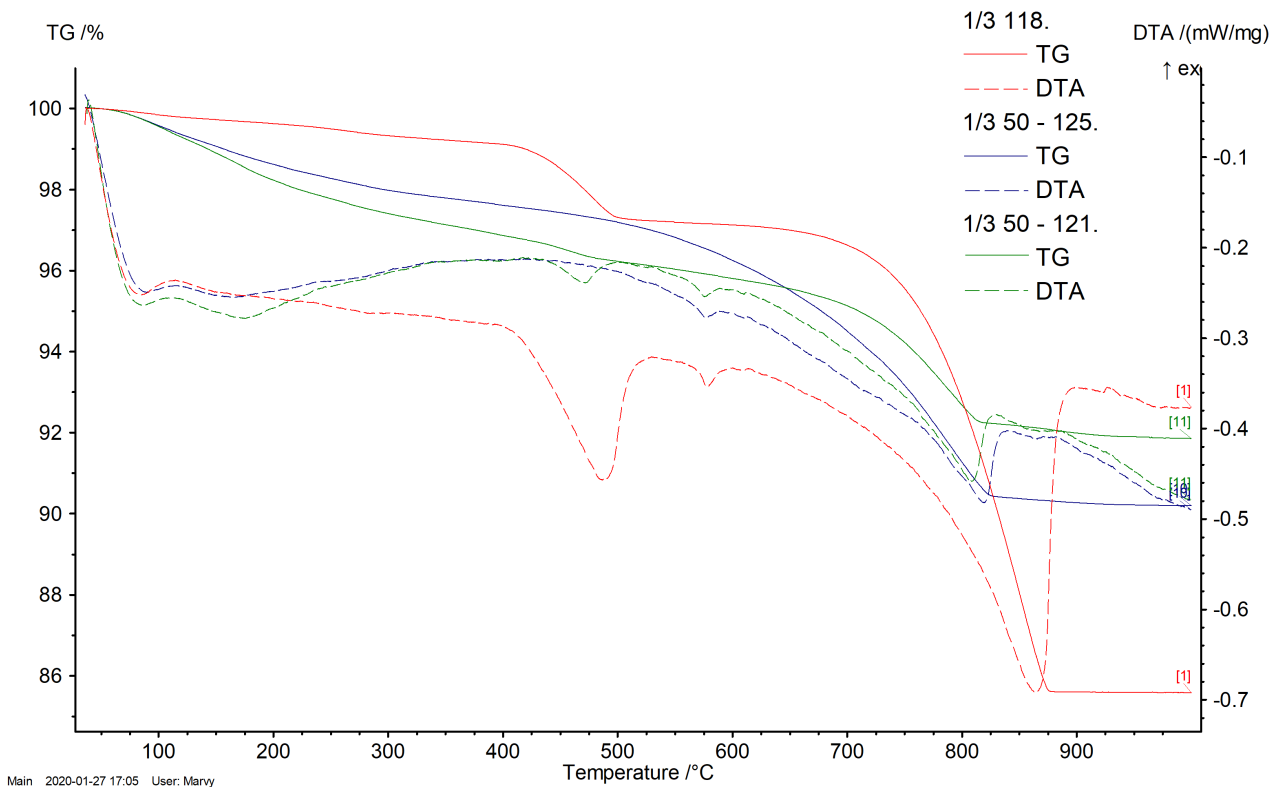


Слика В.2: Резултати TG/DTA анализе малтера 1/1-50 при старости од 90 дана

В. Резултати TG/DTA анализе малтера са додатком зеолита при старости од 90 дана

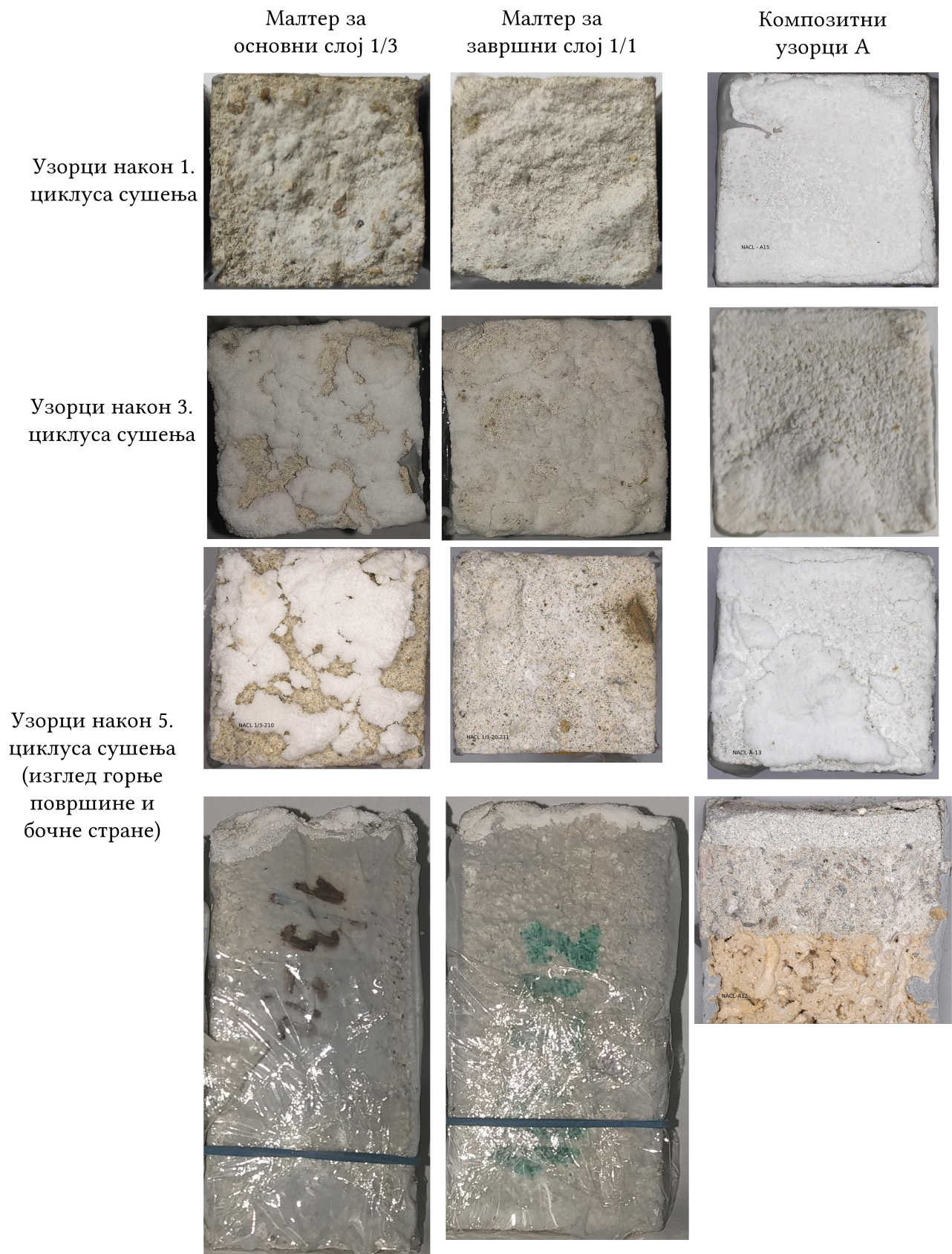


Слика В.3: Резултати TG/DTA анализе малтера 1/3-20 при старости од 90 дана



Слика В.4: Резултати TG/DTA анализе малтера 1/3-50 при старости од 90 дана

**Г Фотографије узорака изложених дејству
растворљивих соли у различитим фа-
зама испитивања**



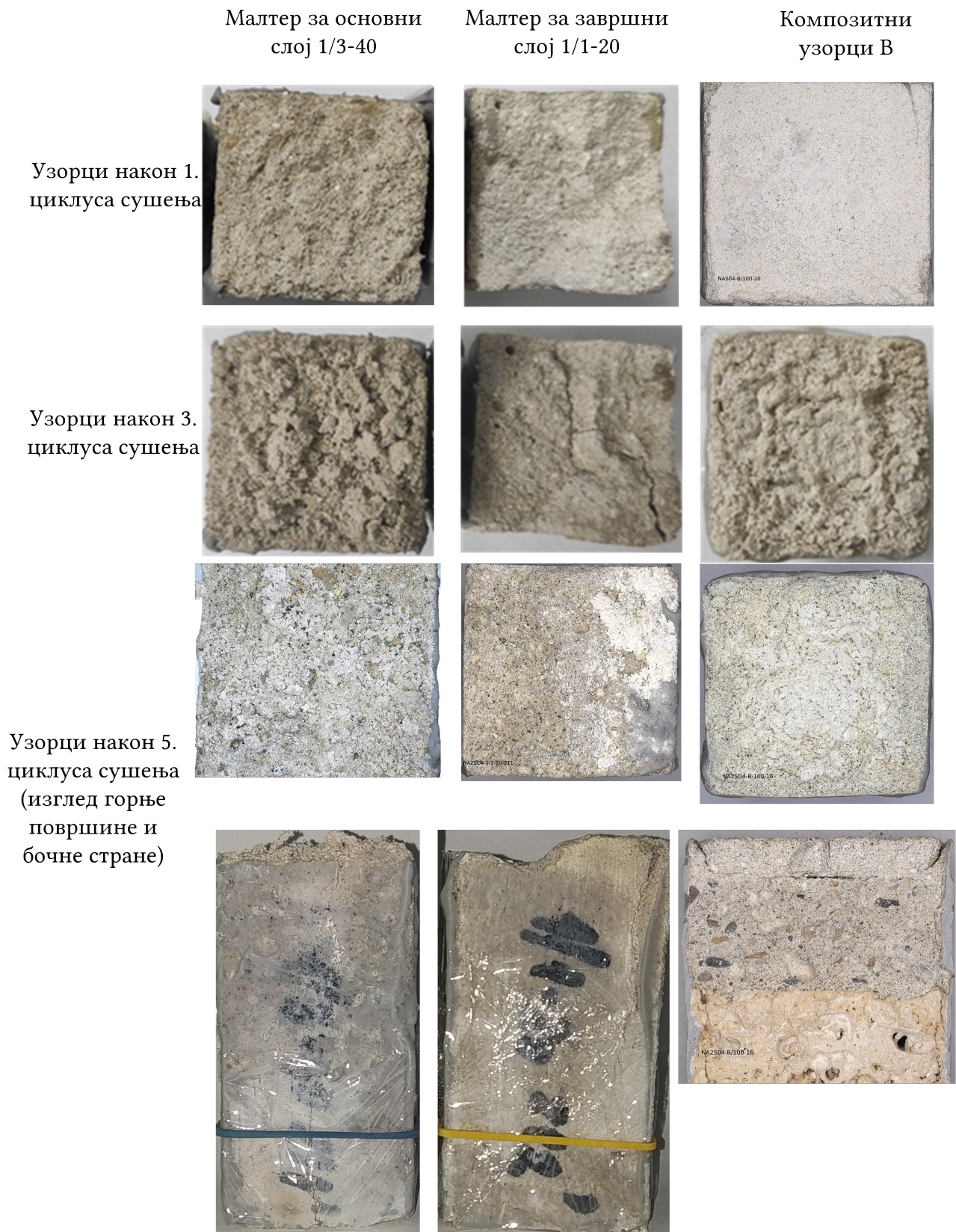
Слика Г.1: Композитни узорак А и призматични узорци 1/1 и 1/3 третирани раствором NaCl



Слика Г.2: Композитни узорак В и призматични узорци 1/1-20 и 1/3-40 третирани раствором NaCl



Слика Г.3: Композитни узорак А и призматични узорци 1/1 и 1/3 третирани раствором Na_2SO_4



Слика Г.4: Композитни узорак В и призматични узорци 1/1-20 и 1/3-40 третирани раствором Na_2SO_4

Библиографија

1. ACI Committee 232. *Report on the Use of Fly Ash in Concrete* (American Concrete Institute, 2018).
2. Aggelakopoulou, E., Bakolas, A. & Moropoulou, A. Lime putty versus hydrated lime powder: Physicochemical and mechanical characteristics of lime based mortars. *Construction and Building Materials* **225**, 633–641 (2019).
3. Agostinho, C. S. A. *The Performance Evolution of Aerial Lime Mortars Formulated With Different Binders* 2008.
4. Ahmadi, B. & Shekarchi, M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* **32**, 134–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006> (2010).
5. Andrejkovicová, S. Fine sepiolite addition to air lime-metakaolin mortars. *Clay Minerals* **46**, 621–635 (2011).
6. Andrejkovičová, S., Alves, C., Velosa, A. & Rocha, F. Bentonite as a natural additive for lime and lime-metakaolin mortars used for restoration of adobe buildings. *Cement and Concrete Composites* **60**, 99–110 (2015).
7. Andrejkovičová, S., Velosa, A., Ferraz, E. & Rocha, F. Influence of clay minerals addition on mechanical properties of air lime-metakaolin mortars. *Construction and Building Materials* **65**, 132–139 (2014).
8. Andrejkovičová, S., Velosa, A., Gameiro, A., Ferraz, E. & Rocha, F. Palygorskite as an admixture to air lime-metakaolin mortars for restoration purposes. *Applied Clay Science* **83-84**, 368–374 (2013).
9. Angeli, M., Hébert, R., Menéndez, B., David, C. & Bigas, J.-P. Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate. *Engineering Geology - ENG GEOL* **115**, 193–199 (2010).
10. Arizzi, A., Viles, H. & Cultrone, G. Experimental testing of the durability of lime-based mortars used for rendering historic buildings. *Construction and Building Materials* **28**, 807–818. ISSN: 0950-0618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.059> (2012).
11. Arizzi, A. & Cultrone, G. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials* **31**, 135–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069> (2012).
12. Arizzi, A. & Cultrone, G. The water transfer properties and drying shrinkage of aerial lime-based mortars: An assessment of their quality as repair rendering materials. *Environmental Earth Sciences* **71**, 1699–1710 (2014).
13. Artioli, G., Secco, M. & Addis, A. The Vitruvian legacy: Mortars and binders before and after the Roman world. *EMU Notes in Mineralogy* **20**, 151–202 (2019).

14. Aškriabić, M., Zakić, D., Savić, A., Jevtić, D., Mušović, E. & Stanimirović, S. Krečni malteri sa dodatkom reciklirane opeke namenjeni za restauraciju istorijskih objekata. *Zbornik radova 15. Kongresa DGKS*, 180–189 (2018).
15. Aškriabić, M., Vyšvařil, M., Zakić, D., Savić, A. & Stevanović, B. Effects of natural zeolite addition on the properties of lime putty-based rendering mortars. *Construction and Building Materials* **270**, 121363. ISSN: 0950-0618 (2021).
16. Aškriabić, M., Zakić, D., Savić, A. & Miličić, L. Effects of natural zeolite addition to lime based render layers for restoration of historical buildings. *Proceedings of the 5th Historic Mortars Conference, RILEM PRO 130*, 1087–1098 (2019).
17. *ASTM C618-19 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete* 2019.
18. Atzeni, C., Farci, A., Floris, D. & Meloni, P. Effect of aging on rheological properties of lime putty. *Journal of the American Ceramic Society* **87**, 1764–1766 (2004).
19. Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A. & Zendri, E. Characterization of structural Byzantine mortars by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta* **321**, 151–160 (1998).
20. Barbero-Barrera, M. d. M., García-Santos, A. & Neila-González, F. Thermal conductivity of lime mortars and calcined diatoms. Parameters influencing their performance and comparison with the traditional lime and mortars containing crushed marble used as renders. *Energy and Buildings* **76**, 422–428 (2014).
21. Barbero-Barrera, M. d. M., Maldonado-Ramos, L., Van Balen, K., García-Santos, A. & Neila-González, F. J. Lime render layers: An overview of their properties. *Journal of Cultural Heritage* **15**, 326–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2013.07.004> (2014).
22. Bianco, N., Calia, A., Denotarpietro, G. & Negro, P. Laboratory assessment of the performance of new hydraulic mortars for restoration. *Procedia Chemistry: Youth in Conservation of Cultural Heritage* **8**, 20–27 (2013).
23. Bochen, J. & Nowoświat, A. Service life assessment of renders on the basis of changes of physical and mechanical properties during simulated weathering. *Construction and Building Materials* **229**, 117003 (2019).
24. Böke, H., Akkurt, S., Ipekoğlu, B. & Uğurlu, E. Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. *Cement and Concrete Research* **36**, 1115–1122 (2006).
25. Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. & Irassar, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research* **31**, 853–859 (2001).
26. Botas, S., Rato, V. & Faria, P. Influence of grain size of aggregate in freeze/thaw cycles of lime mortars. *XII DBMC, Porto, Portugal*, 1–8. <http://hdl.handle.net/10362/9939> (2011).
27. Brzyski, P. The effect of pozzolan addition on the physical and mechanical properties of lime mortar. *Proceedings of E3S Web of Conferences* **49**, 1–8 (2018).
28. Bull, J. W. *Durability of Materials and Structures in Building and Civil Engineering* ISBN: 1870325583 (2006).
29. Čanak-Medić, M. *Arhitektura prve polovine XIII veka, II sveska* (Republički zavod za zaštitu spomenika, 2006).
30. Casadio, F., Chiari, G. & Simon, S. Evaluation of binder/aggregate ratios in archaeological lime mortars with carbonate aggregate: A comparative assessment of chemical, mechanical and microscopic approaches. *Archaeometry* **47**, 671–689 (2005).

31. Cazalla, O., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cultrone, G. & De la Torre, M. J. Aging of lime putty: Effects on traditional lime mortar carbonation. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 1070–1076 (2000).
32. Černý, R., Kunca, A., Tydlitát, V., Drchalová, J. & Rovnaníková, P. Effect of pozzolanic admixtures on mechanical, thermal and hygric properties of lime plasters. *Construction and Building Materials* **20**, 849–857 (2006).
33. Cerulli, T., Pistolesi, C., Maltese, C. & Salvioni, D. Durability of traditional plasters with respect to blast furnace slag-based plaster. *Cement and Concrete Research* **33**, 1375–1383 (2003).
34. Charola, A. Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview. *Journal of the American Institute for Conservation* **39**, 327 (2000).
35. Charola, A., Faria-Rodrigues, P., McGhie, A. & Henriques, F. Pozzolanic components in lime mortars: Correlating behaviour composition and microstructure. *Restoration of Buildings and Monuments* **11**, 111–118 (2005).
36. Cizer, Ö., Van Balen, K. & Van Gemert, D. Competition between Hydration and Carbonation in Hydraulic Lime and Lime-Pozzolana Mortars. *Advanced Materials Research* **133-134**, 241–246. <http://www.scientific.net/AMR.133-134.241> (2010).
37. Cultrone, G. & Sebastián, E. Laboratory simulation showing the influence of salt efflorescence on the weathering of composite building materials. *Environmental Geology* **56**, 729–740. ISSN: 09430105 (2008).
38. Diaz Gonçalves, T. *Salt cristalization in plastered or rendered walls*. Doktorska disertacija (Universidade de Lisboa, 2007).
39. Diaz Gonçalves, T. & Brito, V. Alteration kinetics of natural stones due to sodium sulfate crystallization: Can reality match experimental simulations? *Environmental Earth Sciences* **72**, 1789–1799 (2014).
40. Doehne, E. Salt weathering: A selective review. *Geological Society, London, Special Publications* **205**, 51–64 (2002).
41. Dragičević, L. Primena maltera na restauratorskim-konzervatorskim radovima na Crkvi svetog Spasa u Žiči. *Zbornik radova, Malteri, Građevinski materijali i konzervatorsko-restauratorski postupci* (2013).
42. Dragičević, L. *Savremeni materijali u zaštiti spomenika kulture* (Republički zavod za zaštitu spomenika kulture, Beograd, Zadužbina kralja Petra, Beograd, 1996).
43. Drdácý, M., Mašín, D., Mekonone, M. & Slížková, Z. Compression tests on non-standard historic mortar specimen. *Proceedings of 1st Historical Mortars Conference*, 242–249 (2008).
44. Falchi, L., Slanzi, D., Speri, L., Poli, I. & Zendri, E. Optimization of sustainable, NaCl-resistant and water-repellent renders through evolutionary experimental design. *Construction and Building Materials* **147**, 876–889. ISSN: 09500618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.168> (2017).
45. Faria, P. & Martins, A. Influence of Curing Conditions on Lime and Lime-Metakaolin Mortars. *Proceedings of XII Durability of Building Materials and Components*, 1–8 (2011).
46. Faria, P., Henriques, F. & Rato, V. Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation. *Journal of Cultural Heritage* **9**, 338–346 (2008).
47. Fragata, A., Veiga, R. & Velosa, A. Substitution ventilated render systems for historic masonry: Salt crystallization tests evaluation. *Construction and Building Materials* **102**, 592–600. ISSN: 09500618 (2016).

48. Franzoni, E., Gentilini, C., Santandrea, M. & Carloni, C. Effects of rising damp and salt crystallization cycles in FRCM-masonry interfacial debonding: Towards an accelerated laboratory test method. *Construction and Building Materials* **175**, 225–238. ISSN: 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.164> (2018).
49. Franzoni, E., Gentilini, C., Santandrea, M. & Zanotto, S. Durability of steel FRCM-masonry joints: Effect of water and salt crystallization. *Materials and Structures*. ISSN: 1871-6873 (2017).
50. Gameiro, A., Santos Silva, A., Faria, P., Grilo, J., Branco, T., Veiga, R. & Velosa, A. Physical and chemical assessment of lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio. *Cement and Concrete Composites* **45**, 264–271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.06.010> (2014).
51. Gameiro, A., Santos Silva, A., Veiga, R. & Velosa, A. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta* **535**, 36–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.013> (2012).
52. Gameiro, A. L., Santos Silva, A., Veiga, R. & Velosa, A. Lime-metakaolin hydration products: A microscopy analysis. *Materiali in Tehnologije* **46**, 145–148 (2012).
53. Garavaglia, E., Lubelli, B. & Binda, L. Two different stochastic approaches modelling the decay process of masonry surfaces over time. *Materials and Structures* **35**, 246–256 (2002).
54. Gonzalez-Serrano, A., Rodríguez-García, R. & Oniveros-Ortega, E. Comparative analysis of permeability values of traditional aerial lime mortars for preventive conservation. *Proceedings of the 5th Historic Mortars Conference, RILEM PRO 130*, 1056–1067 (2019).
55. Govaerts, Y., Hayen, R., Bouw, M. D., Verdonck, A., Meulebroeck, W., Mertens, S. & Grégoire, Y. Performance of a lime-based insulating render for heritage buildings. *Construction and Building Materials* **159**, 376–389. ISSN: 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.115> (2018).
56. Gulotta, D., Goidanich, S., Tedeschi, C. & Toniolo, L. Commercial NHL-containing mortars for the preservation of historical architecture . Part 2 : Durability to salt decay. *Construction and Building Materials* **96**, 198–208. ISSN: 0950-0618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.006> (2015).
57. Ince, C., Derogar, S., Tiryakioğlu, N. Y. & Toklu, Y. C. The influence of zeolite and powdered Bayburt stones on the water transport kinetics and mechanical properties of hydrated lime mortars. *Construction and Building Materials* **98**, 345–352 (2015).
58. Inglezakis, V. J. & Zorpas, A. a. *Handbook of Natural Zeolites* 70–120. ISBN: 9781608052615 (2012).
59. İpekci, E., Uğurlu Sağın, E. & Böke, H. Interior plastering of Ottoman bath buildings. *Case Studies in Construction Materials* **11**, e00295. ISSN: 22145095 (2019).
60. Isabel, A., Morais, J., Santos, C., Morais, P., Rosário, M., Marques, A. I., Morais, J., Morais, P. & Rosário, M. Static Elasticity Modulus Analysis of Coating Mortars. *Procedia Structural Integrity, The 3rd International Conference on Structural Integrity* **17**, 1002–1009. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.09.001> (2019).
61. Izaguirre, A., Lanás, J. & Álvarez, J. I. Ageing of lime mortars with admixtures: Durability and strength assessment. *Cement and Concrete Research* **40**, 1081–1095. ISSN: 0008-8846. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.013> (2010).
62. Jelikić, A. Hemizam u osnovi krečnog ciklusa. *Zbornik radova: Kreč kao istorijski materijal - seminar i radionica*, 41–47 (2014).

63. Jevtić, D., Zakić, D., Markićević, J., Pavlović, L. & Terzić, A. Mogućnost spravljanja i primene betona na bazi recikliranog opekarskog loma. *I simpozijum o reciklažnim tehnologijama i održivom razvoju*, 135–141 (2006).
64. Kasić, V., Simić, V., Životić, D., Radosavljević-Mihajlović, A. & Stojanović, J. Mineralogy and crystallochemical characteristics of HEU-type minerals from zeolitic tuff deposits of Serbia. *Hemijska industrija* **71**, 49–60. <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0367-598X1600017K> (2017).
65. Klisińska-Kopacz, A. & Tišlova, R. The effect of composition of roman cement repair mortars on their salt crystallization resistance and adhesion. *Procedia Engineering* **57**, 565–571. ISSN: 18777058. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.072> (2013).
66. Komatina, M. *Termodinamika B* (Mašinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2018).
67. Koňáková, D., Čáchová, M., Vejmelková, E., Keppert, M., Jerman, M., Bayer, P., Rovnaníková, P. & Černý, R. Lime-based plasters with combined expanded clay-silica aggregate: Microstructure, texture and engineering properties. *Cement and Concrete Composites* **83**, 374–383. ISSN: 09589465 (2017).
68. Lanas, J., Sirera, R. & Alvarez, J. I. Study of the mechanical behavior of masonry repair lime-based mortars cured and exposed under different conditions. **36**, 961–970 (2006).
69. Lea, F. & Desch, C. *The Chemistry of Cement and Concrete* (Arnold, London, 1956).
70. Liguori, B., Caputo, D. & Iucolano, F. Fiber-reinforced lime-based mortars: Effect of zeolite addition. *Construction and Building Materials* **77**, 455–460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.067> (2015).
71. Liguori, B., Aprea, P., Gennaro, B., Iucolano, F., Colella, A. & Caputo, D. Pozzolanic activity of zeolites: The role of Si/Al ratio. *Materials* **12**, 4231 (2019).
72. Lubelli, B. *Sodium chloride damage to porous building materials*. Doktorska disertacija (Delft University of Technology, 2006).
73. Lubelli, B., Cnudde, V., Diaz Gonçalves, T., Franzoni, E., Van Hees, R. P. J., Ioannou, I., Menendez, B., Nunes, C., Siedel, H., Stefanidou, M., Verges-Belmin, V. & Viles, H. Towards a more effective and reliable salt crystallization test for porous building materials: state of the art. *Materials and Structures* **51**. ISSN: 1871-6873. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1180-5> (2018).
74. Lubelli, B., Van Hees, R. & Groot, C. The effect of environmental conditions on sodium chloride damage: A step in the development of an effective weathering test. *Studies in Conservation* **51**, 41–56 (2006).
75. Malhotra, V. M. & Mehta, P. K. *High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories* 2002.
76. Manita, P. & Triantafillou, T. C. The effect of aggregate composition on physical and mechanical characteristics of repair mortars. *Advances in Architecture* **15**, 781–790. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3042621291%7B%5C%7DpartnerID=tZOtx3y1> (2003).
77. Maravelaki-Kalaitzaki, P., Bakolas, A. & Moropoulou, A. Physico-chemical study of Cretan ancient mortars. *Cement and Concrete Research* **33**, 651–661 (2003).
78. Margalha, M. G., Santos Silva, A., Veiga, R., de Brito, J., Ball, R. J. & Allen, G. C. Microstructural Changes of Lime Putty during Aging. *Journal of Materials in Civil Engineering* **25**, 1524–1532. <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%7B%5C%7D28ASCE%7B%5C%7D29MT.1943-5533.0000687> (2013).

79. Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M. T., Thompson, G. & Almendros, P. Behaviour of repair lime mortars by wet deposition process. *Cement and Concrete Research* **28**, 221–229 (1998).
80. Martínez-Ramírez, S., Puertas, F. & Varela, M. T. B. Carbonation process and properties of a new lime mortar with added sepiolite. *Cement and Concrete Research* **25**, 39–50 (1995).
81. Mascolo, G., Mascolo, M. C., Vitale, A. & Marino, O. Microstructure evolution of lime putty upon aging. *Journal of Crystal Growth* **312**, 2363–2368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.020> (2010).
82. Massazza, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* **15**, 471–635 (2003).
83. Matias, G., Faria, P. & Torres, I. Lime mortars with ceramic wastes: Characterization of components and their influence on the mechanical behaviour. *Construction and Building Materials* **73**, 523–534. ISSN: 09500618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.108> (2014).
84. Matias, G., Faria, P. & Torres, I. Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. *Construction and Building Materials* **73**, 125–136 (2014).
85. Matias, G., Torres, I. & Faria, P. Air lime and natural hydraulic lime mortars with ceramic residues for rehabilitation of old buildings. *Proceedings of 41st IAHS World Congress, Sustainability and Innovation for the Future* (2016).
86. Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P. & Elsen, J. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research* **39**, 233–240. ISSN: 00088846. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.008> (2009).
87. Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E. & Anagnostopoulou, S. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cement and Concrete Composites* **27**, 289–294 (2005).
88. Moropoulou, A., Bakolas, A. & Anagnostopoulou, S. Composite materials in ancient structures. *Cement and Concrete Composites* **27**, 295–300. ISSN: 09589465 (2005).
89. Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P. & Aggelakopoulou, E. Reverse engineering: a proper methodology for compatible restoration mortars. *Repair mortars for historic masonry*, 278–291 (2009).
90. Moropoulou, A. & Bakolas, A. Range of acceptability limits of physical, chemical and mechanical characteristics deriving from the evaluation of historic mortars. *Compatible materials for the protection of European cultural heritage* **2**, 165–178 (1998).
91. Moropoulou, A., Bakolas, A. & Aggelakopoulou, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta* **420**, 135–140. ISSN: 00406031 (2004).
92. Moropoulou, A., Bakolas, A. & Bisbikou, K. Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage* **1**, 45–58. ISSN: 12962074 (2000).
93. Moropoulou, A., Zendri, E., Ortiz, P., Delegou, E. T., Ntoutsis, I., Balliana, E., Becerra, J. & Ortiz, R. Scanning microscopy techniques as an assessment tool of materials and interventions for the protection of built cultural heritage. *Scanning*. ISSN: 19328745 (2019).
94. Muravljov, M. *Građevinski materijali* (Građevinska knjiga, Beograd, 2000).
95. Naima, A. M. Influence of natural additives and crushed bricks on the physical and mechanical properties of repair and restoration mortars. *International Journal of Physical Sciences* **15**, 60–69 (2020).

96. Navrátilová, E. & Rovnaníková, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Construction and Building Materials* **120**, 530–539. ISSN: 09500618 (2016).
97. Nenadović, S. *Građevinska tehnika u srednjovekovnoj Srbiji* (Prosveta, 2003).
98. Nenadović, S. Restauratorski radovi na Žiči za poslednjih sto godina. *Saopštenja I, Konzervatorski i ispitivački radovi*, 29–37 (1956).
99. Nežerka, V., Slížková, Z., Tesárek, P., Plachý, T., Frankeová, D. & Petráňová, V. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust. *Cement and Concrete Research* **64**, 17–29 (2014).
100. Nikolić, E. Primena krečnog maltera prilikom restauracije rimskog amfiteatra Viminacijuma tokom 2013. godine. *Zbornik radova Malteri, građevinski materijali i konzervatorsko-restauratorski postupci*, 37–45 (2013).
101. Nogueira, R., Paula, A., Pinto, F. & Gomes, A. Design and behavior of traditional lime-based plasters and renders. Review and critical appraisal of strengths and weaknesses. *Cement and Concrete Composites* **89**, 192–204. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.005> (2018).
102. Norvaišienė, R., Burlingis, A. & Stankevičius, V. Durability Tests on Painted Facade Rendering by Accelerated Ageing. *Materials Science* **16**, 80–85 (2010).
103. Nunes, C., Pel, L., Kunecky, J. & Slížková, Z. The influence of the pore structure on the moisture transport in lime plaster-brick systems as studied by NMR. *Construction and Building Materials* **142**, 395–409 (2017).
104. Özen, S., Göncüolu, M. C., Liguori, B., De Gennaro, B., Cappelletti, P., Gatta, G. D., Iucolano, F. & Colella, C. A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement- and lime-based binders. *Construction and Building Materials* **105**, 46–61 (2016).
105. Özen, S. *Pozzolanic activity of natural zeolites: minarlogical, chemical and physical characterization and examination of hydration products*. Doktorska disertacija (Middle East Technical University, 2013).
106. Papayianni, I. The longevity of old mortars. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **83**, 685–688. ISSN: 09478396 (2006).
107. Papayianni, I. Criteria and methodology for manufacturing compatible repair mortars and bricks. *Proceedings of the Compatible Materials Recommendations for the Preservation of European Cultural Heritage*, 179–190 (1998).
108. Papayianni, I. Design and manufacture of repair mortars for interventions on monuments and historic buildings. *International RILEM Workshop on Repair Mortars for Historic Masonry*, 292–304 (2005).
109. Pavia, S. & Treacy, E. A comparative study of the durability and behaviour of fat lime and feebly-hydraulic lime mortars. *Materials and Structures* **39**, 391–398. ISSN: 1359-5997. <http://www.springerlink.com/index/10.1617/s11527-005-9033-4> (2006).
110. Pavlík, V. & Uzáková, M. Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zeolite mortars. *Construction and Building Materials* **102**, 14–25 (2016).
111. Pavlík, V. & Uzáková, M. Use of Zeolite Dust in Lime Mortars. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 31–36. ISSN: 16404920 (2013).
112. Peroni, S., Tersigni, C., Torraca, G., Cerea, S., Forti, M. & Guidobaldi, F. Lime Based Mortars for the Repair of Ancient Masonry and Possible Substitutes. *Mortars, Cements and Grouts Used in the Conservation of Historic Buildings*, 63 (1981).

113. Peterová, A., Doubravová, K., Machovič, V. & Jiroušek, J. Mortars from Roman Cement and their Properties. *Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference, Prague, 1151–1157* (2010).
114. *Practical Guide To Lime Mortars* (The Spanish National Association of Lime and Lime Derivatives Manufacturers (ANCADE), 2009).
115. Radivojević, A. *Opeke u kasnoj antici. Zapisi u materijalu* (Univerzitet u Beogradu, Arhitektonski fakultet Beograd, 2018).
116. Recommendations Provisoires. Recommended Tests to Measure the Deterioration of Stone and to Assess the Effectiveness of Treatment Methods, Test n II.5 - Evaporation curve. *Materials and Structures* **13**, 175–253 (1980).
117. *RILEM CPC 11.3 Absorption of water by concrete by immersion under vacuum* 1984.
118. RILEM Technical Committee 203-RHM. TC 203-RHM: Repair mortars for historic masonry. *Materials and Structures* **45**, 1295–1302. <http://www.springerlink.com/index/10.1617/s11527-012-9917-z> (2012).
119. Rodriguez-Navarro, C., Hansen, E. & Ginell, W. S. Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty. *Journal of American Ceramic Society* **81**, 3032–3034 (1998).
120. Roszczynialski, W. Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **70**, 387–392 (2002).
121. Rübner, K. & Hoffmann, D. Characterization of mineral building materials by mercury-intrusion porosimetry. *Particle and Particle Systems Characterization* **23**, 20–28. ISSN: 09340866 (2006).
122. Rugenberg, F., Schidlowski, M., Bader, T. & Diekamp, A. NHL-based plasters and renders - Assessing the influence of mixing method on workability and hardened mortar properties. *Proceedings of the 5th Historic Mortars Conference, RILEM PRO 130*, 1195–1214 (2019).
123. Sabir, B., Wild, S. & Bai, J. Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: A Review. *Cement and Concrete Composites* **23**, 441–454 (2001).
124. Savić, A. & Aškrobic, M. Investigation of self-compacting Mortars with fly ash and crushed brick. *6th Annual International Conference on Civil Engineering* (2016).
125. Snellings, R., Mertens, G., Hertsens, S. & Elsen, J. The zeolite-lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Microporous and Mesoporous Materials* **126**, 40–49. ISSN: 13871811. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.017> (2009).
126. Speakman, S. A. Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis. *Materials Science*, 20 (2020).
127. *SRPS B.C1.018:2015 Nemetalne mineralne sirovine - Pucolanski materijali - Sastojci za proizvodnju cementa - Klasifikacija, tehnički uslovi i metode ispitivanja* 2015.
128. *SRPS B.C8.040:1980 Građevinski kreč - Metode hemijskog ispitivanja (povučen)* 1980.
129. *SRPS B.C8.042:1981 Građevinski kreč - Metode fizičko-mehaničkih ispitivanja (povučen)* 1981.
130. *SRPS EN 1015-11 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 11:Određivanje čvrstoće pri savijanju i čvrstoće pri pritisku očvrslog maltera* 2019.
131. *SRPS EN 1015-12 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 12:Određivanje čvrstoće pri njanjanju očvrslih maltera za oblaganje spoljašnjih i unutrašnjih površina na podloge* 2016.
132. *SRPS EN 1015-18 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 18:Određivanje koeficijenta kapilarnog upinjanja vode očvrslog maltera* 2008.
133. *SRPS EN 1015-19 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 19:Određivanje paropropustljivosti očvrslih maltera za unutrašnja i spoljašnja oblaganja* 2008.

134. SRPS EN 1015-21 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 21:Određivanje kompatibilnosti jednoslojnih maltera za unutrašnja oblaganja sa podlogama 2008.
135. SRPS EN 1015-3 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 3: Određivanje konzistencije svežeg maltera (pomoću potresnog stola 2008.
136. SRPS EN 1015-4 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 4:Određivanje konzistencije svežeg maltera (penetracijom klipom) 2008.
137. SRPS EN 1015-6 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 6:Određivanje zapreminske mase svežeg maltera 2008.
138. SRPS EN 1015-7 Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 7:Određivanje sadržaja vazduha u svežem malteru 2008.
139. SRPS EN 1097-6:2016 Ispitivanje mehaničkih i fizičkih svojstava agregata - Deo 6: Određivanje stvarne zapreminske mase i upijanja vode 2016.
140. SRPS EN 12004-2: Lepkovi za pločice - Deo 2: Metode ispitivanja 2017.
141. SRPS EN 1389 Savremena tehnička keramika - Keramički kompoziti - Fizička svojstva - Određivanje gustine i prividne poroznosti 2010.
142. SRPS EN 14146 Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje modula elastičnosti (merenjem pomoću osnovne rezonantne frekvencije) 2007.
143. SRPS EN 1936 Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje stvarne i prividne zapreminske mase i ukupne i otvorene poroznosti 2009.
144. SRPS EN 196-5: Metode ispitivanja cementa - Deo 5: Određivanje pucolanske aktivnosti za pucolanske cemente 2012.
145. SRPS EN 459-2 Građevinski kreč - Deo 1:Definicije, specifikacije i kriterijumi usaglašenosti 2016.
146. SRPS EN 459-2 Građevinski kreč - Deo 2:Metode ispitivanja 2016.
147. SRPS EN 998-1 Specifikacija maltera za zidane konstrukcije - Deo 1: Malter za oblaganje spoljašnjih i unutrašnjih površina 2017.
148. SRPS ISO 6782:1999 Agregati za beton - Određivanje nasute zapreminske mase (povučen) 1999.
149. SRPS U.M8.002: Malteri za zidanje i malterisanje - Metode ispitivanja 1997.
150. Stanojević, D. Kreč kao istorijski materijal. *Zbornik radova: Kreč kao istorijski materijal - seminar i radionica*, 3–13 (2014).
151. Stefanidou, M. Use of natural pozzolans with lime for producing repair mortars. *Environmental Earth Sciences* **75**, 1–8 (2016).
152. Stefanidou, M., Assael, M., Antoniadis, K. & Matziaroglou, G. Thermal conductivity of building materials employed in the preservation of traditional structures. *International Journal of Thermophysics* **31**, 844–851 (2010).
153. Stefanidou, M. & Papayianni, I. The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars. *Cement and Concrete Composites* **27**, 914–919 (2005).
154. Tatomirović, T. & Radeka, M. Zeolit as pozzolanic material. *International symposium on researching and application of contemporary achievements in civil engineering in the field of materials and structures: Proceedings, XXVI Congress, DIMK* (2014).
155. Topličić-Ćurčić, G., Grdić, Z., Ristić, N., Grdić, D., Mitković, P., Bjelić, I. & Momčilović-Petronijević, A. Characterization of roman mortar from the Mediana archeological site. *Tehnicki Vjesnik* **21**, 191–197 (2014).

156. El-Turki, A., Ball, R. J., Holmes, S., Allen, W. J. & Allen, G. C. Environmental cycling and laboratory testing to evaluate the significance of moisture control for lime mortars. *Construction and Building Materials* **24**, 1392–1397. ISSN: 0950-0618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.019> (2010).
157. Válek, J., Hughes, J. J. & Groot, C. J. Historic Mortars: Characterisation, Assessment and Repair. *RILEM Bookseries* **7** (2013).
158. Van Hees, R. P. J., Binda, L., Papayianni, I. & Toumbakari. Characterisation and damage analysis of old mortars. *Materials and Structures* **37**, 644–648. ISSN: 1359-5997. <http://link.springer.com/10.1007/BF02483293> (2004).
159. Veiga, R. Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review. *Construction and Building Materials* **157**, 132–140 (2017).
160. Veiga, R., Aguiar, J., Santos Silva, A. & Carvalho, F. Methodologies for characterisation and repair of mortars of ancient buildings. *Historical Constructions. International Seminar*, 353–362 (2001).
161. Veiga, R., Fragata, A., Velosa, A., Magalhães, A. C. & Margalha, G. Lime-based mortars: Viability for use as substitution renders in historical buildings. *International Journal of Architectural Heritage* **4**, 177–195 (2010).
162. Veiga, R. & Santos Silva, A. *Poglavlje Mortars u knjizi Long-term Performance and Durability of Masonry Structures* (editor Lourenço, P. B.) 169–208. ISBN: 978-0-08-102110-1 (Woodhead Publishing, 2019).
163. Vejmelková, E., Keppert, M., Keršner, Z., Rovnaníková, P. & Černý, R. Mechanical, fracture-mechanical, hydric, thermal, and durability properties of lime-metakaolin plasters for renovation of historical buildings. *Construction and Building Materials* **31**, 22–28 (2012).
164. Vejmelková, E., Keppert, M., Rovnaníková, P., Keršner, Z. & Černý, R. Properties of lime composites containing a new type of pozzolana for the improvement of strength and durability. *Composites Part B: Engineering* **43**, 3534–3540 (2012).
165. Velosa, A. & Veiga, R. Development of Artificial Ageing Tests for Renders – Application to Conservation Mortars. *Proceedings of the 7th International masonry conference* (2006).
166. Vojnović Čalić, T., Jevtić, D. & Krstić-Furundžić, A. The use of recycled crushed clay brick aggregate for the purpose of forming a prefabricated facade panel. *Facta Universitatis* **15**, 59–72 (2017).
167. Vujović, S., Vučetić, S., Ducman, V. & Ranoeaieć, I. Pucolanski mortovi za konzervatorsku obradu starih zidanih konstrukcija. *Građevinar* **65**, 721–729 (2013).
168. Vukobrat, A. *Eksperimentalno određivanje toplotne provodljivosti termoizolacionih materijala* 2008.

Биографија

Марина Ашкрабић, маг. инж. грађ. рођена је 19.06.1988. године, у Сарајеву. Основну школу "Дринка Павловић" и Прву београдску гимназију је завршила у Београду. Основне академске студије на Грађевинском факултету Универзитета у Београду завршила је у октобру 2010. године са просечном оценом 9,21. На истом факултету је 30.09.2011. године завршила мастер студије. Током студија Марина Ашкрабић је била стипендиста Републичке фондације за развој научног и уметничког талента, а за изузетан успех током студија похваљена је од стране Грађевинског факултета 2010. године.

Током школске 2010/2011. године Марина Ашкрабић је радила као студент демонстратор и активно учествовала у припреми и извођењу вежбања на предметима Грађевински материјали 1 и Грађевински материјали 2. Од фебруара 2012. године до јуна 2014. године Марина Ашкрабић је радила у више пројектних бироа (АГ Студио МВ, Пројметал, Архетет) на пословима припреме и разраде пројектне документације. У јуну 2014. године положила је стручни испит за грађевинску струку – област грађевинске конструкције.

Од 22. децембра 2014. године запослена је као асистент - студент докторских студија за ужу научну област Грађевински материјали, технологија бетона и испитивање конструкција, на Катедри за материјале и конструкције Грађевинског факултета у Београду. Од тада учествује у настави на предметима Грађевински материјали 1 и 2, на основним студијама, и на предмету Савремени материјали у грађевинарству, на мастер студијама, а ангажована је и приликом израде мастер радова студената. Након истека првог изборног периода, у исто звање поново је изабрана 21. децембра 2017. године. Од 24.2.2021. године запослена је у звању истраживач сарадник.

Као аутор и коаутор до сада је публиковала 20 радова везаних за ширу проблематику грађевинских материјала и технологије бетона у научним часописима, на домаћим и међународним скуповима. Била је ангажована на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије TR 36017 под називом „Истраживања могућности примене отпадних и рециклираних материјала у бетонским композитима, са оценом утицаја на животну средину, у циљу промоције одрживог грађевинарства у Србији“. Члан је техничког комитета RILEM-а TC 271-ASC: Accelerated laboratory test for the assessment of the durability of materials with respect to salt crystallization.

Током рада у пројектовању, а затим у оквиру Грађевинског факултета Универзитета у Београду, а пре свега у оквиру Института за материјале и конструкције, активно је учествовала у обављању бројних задатака из сарадње са привредом. У досадашњој пракси, учествовала је у разradi неколико главних пројеката конструкција и изради стручних радова, углавном из области испитивања грађевинских материјала и технологије бетона.

Марина Ашкрабић одлично влада енглеским језиком, а има завршен основни ниво руског, француског и немачког језика. Користи компјутерске програме од општег и стручног значаја.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Марина Ашкрабић

Број индекса: 906/14

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај природног зеолита и дробљене опеке на својства кречних малтера намењених за рестаурацију историјских објеката

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марина Ашкрабић

Број индекса: 906/14

Студијски програм: Грађевинарство

Наслов рада: Утицај природног зеолита и дробљене опеке на својства кречних малтера намењених за рестаурацију историјских објеката

Ментор: Проф. др Бошко Стевановић, дипл.грађ.инж.

Изјављујем да је штампана верзија мог доктората истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку "Светозар Марковић" да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај природног зеолита и дробљене опеке на својства кречних малтера намењених за рестаурацију историјских објеката

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство - некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство - некомерцијално - без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство - некомерцијално - без прерада (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство - без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство - делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, _____

Потпис аутора

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство - некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство - некомерцијално - без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство - без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.