

Pavel Tesárek¹, Vratislav Tydlitát¹, Jaroslava Drchalová², Pavla Rovnaníková³, Robert Černý¹

¹Department of Structural Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University

²Department of Physics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University

³Institute of Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic

Właściwości zaprawy wapiennej z dodatkiem metakaolinitu

Properties of lime plasters with metakaolin addition

1. Wprowadzenie

Z punktu widzenia historyka nie do przyjęcia jest stosowanie w budowlach romańskich, gotyckich, renesansowych i barokowych zapraw wapienno-cementowych. Konserwatorzy, którzy sprawują opiekę nad historycznymi pomnikami, wymagają by materiały do napraw lub renowacji tynków miały skład maksymalnie zbliżony do składu historycznych materiałów i by dały się one stosować przy użyciu oryginalnych metod (1). Dotyczy to szczególnie liczby i struktury nanoszonych warstw oraz sposobu obróbki powierzchni tynku, przez strychowanie, nacinanie lub wygładzanie.

Jak wykazują analizy chemiczne wielu zapraw z historycznych budowli, zewnętrzne tynki z poprzednich stuleci, które zachowały się do dzisiaj, zawierają produkty reakcji wapna z dodatkami pucolanowymi lub hydraulicznymi.

Zależnie od składu użytej pucolany stwierdzono tworzenie się w nich związków podobnych do produktów hydratacji cementu portlandzkiego, ale także związków o charakterze zeolitycznym, takich jak fillipsyt $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i analcym $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oraz mikrokryształicznego kalcytu. Związki te nadają odporność zaprawie na działanie otaczającego środowiska, a przez to wpływają na trwałość tynków (2, 3).

W pracy jako materiał pucolanowy w mieszankach wapienno-pucolanowych stosowany był metakaolinit. Materiał ten tworzy naj-

1. Introduction

From the point of view of a historian, it is not acceptable to use lime-cement plasters in Romanesque, Gothic, Renaissance and Baroque buildings. The demands of conservators who take care of historical monuments are that the materials for repair or innovation of plasters must have the most similar possible composition as the historical materials and they have to be applicable by the original methods (1). This concerns especially the number and the structure of coated layers, the way of plaster surface treatment by striking, indentation or making it smooth.

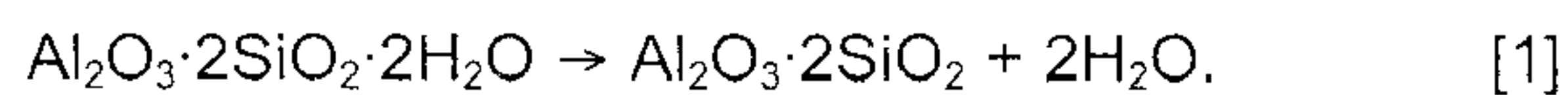
As the chemical analyses of many plasters from historical buildings show, the external plasters from past centuries have been preserved until today contain products formed by lime reaction with pozzolanic or hydraulic admixtures.

According to the composition of the applied pozzolana, compounds similar to Portland cement products were formed but even compounds of zeolitic character were found, such as phillipsite $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and analcime $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in contact with microcrystalline calcite. These compounds are the cause of the plaster resistance against environmental conditions and thus of the durability of these plasters (2, 3).

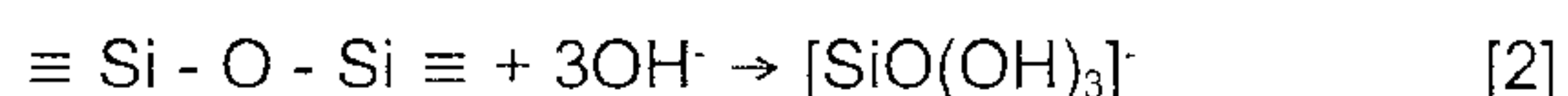
In this paper, metakaolin is used as the pozzolanic material in lime-pozzolana plaster mixtures. This material forms first a solid

pierw żel C-S-H i uwodnione gliniany wapniowe, a później węglany wapniowe.

Własności prażonego kaolinu zawierającego głównie minerał kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ są w ostatnich paru latach intensywnie badane. Kiedy kaolinit jest ogrzewany w 600°C w warunkach izotermicznych przez jedną do czterech godzin, tworzy się metakaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Reakcja ta, nazywana dehydroksylacją, może być wyrażona równaniem



Metakaolinit tworzy amorficzną rentgenograficznie fazę o bardzo porowatej strukturze (4). Wykazuje ona własności pucolanowe i reaguje z wodorotlenkiem wapnia w temperaturze pokojowej (około 20°C) z utworzeniem uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych. Duże stężenie jonów OH^- w wodzie zarobowej, która w temperaturze 25°C ma wartość pH 12,45, wprowadza do roztworu jony Ca^{2+} . Równocześnie dysocjują krzemiany i gliniany i tworzą się pojedyncze jony, zgodnie z równaniami:



Kiedy pojedyncze jony krzemianowe i glinianowe są w kontakcie z jonami Ca^{2+} , tworzą się żele C-S-H i C_4AH_{13} (5). Produkty reakcji pucolanowej są także porowate, jak to zostało wykazane przez Chabanneta i współpracowników (6), którzy zastosowali metakaolinit w zaprawie cementowej zamiast dodatku napowietrzającego. Wyniki uzyskane dla obu betonów, z pucolaną i z dodatkiem napowietrzającym, były porównywalne.

Część wodorotlenku wapniowego reaguje z pucolaną, pozostała część ulega karbonatyzacji i tworzy węglan wapniowy:



Reakcje [2], [3] i [4] są konkurencyjne. Ilość powstających związków zależy od rozdrobnienia kaolinu, ilości wody zarobowej w zaprawie, stężenia CO_2 w powietrzu, względnej wilgotności powietrza i porowatości zaprawy.

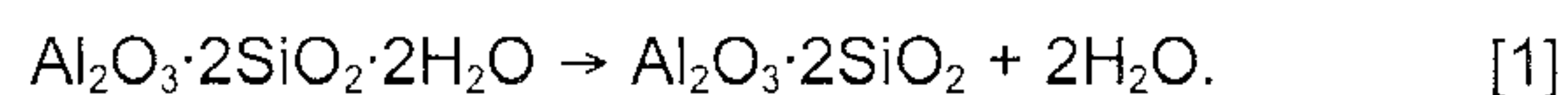
Zaprawy wapienne mają jak wiadomo wysokie wartości parametrów transportu ciekłej wody. Nie jest to zbyt korzystna cecha z punktu widzenia ich wystawienia na działanie czynników zewnętrznych, gdyż intensywne deszcze mogą prowadzić do penetracji wody w głąb materiału. Z tego powodu dla osiągnięcia wydłużenia okresu użytkowania tynków zawierających wapno logicznym rozwiązaniem wydaje się stosowanie domieszek hydrofobizujących. W przedstawianej pracy jako domieszka hydrofobizująca w zaprawie wapienno-metakaolinitowej stosowany był stearynian cynku $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Zn}$ i badany był wpływ tej domieszki na własności mechaniczne, cieplne i wilgotnościowe.

2. Materiały i przygotowanie próbek

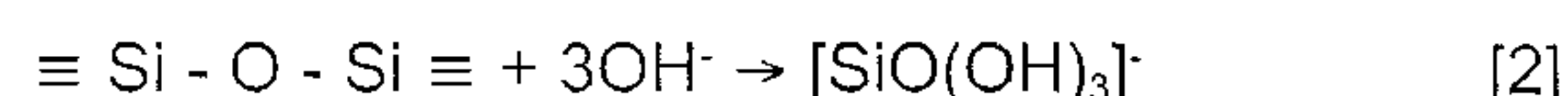
Porównawcza zaprawa wapienna składała się z hydratyzowanego wapna – 200 g, naturalnego piasku kwarcowego o ciągłym uziarnieniu od 0 do 4 mm – 600 g i wody – 200 g (dalej zaprawa ta będzie oznaczana symbolem S). Skład zapraw wapienno-metakaolinitowych był następujący: hydratyzowane wapno – 200 g (CL 90, Czesko-Morawska Cementownia Mokrą), metakaolinit – 200 g, naturalny piasek kwarcowy o ciągłym uziarnieniu od 0 do 4 mm – 600 g i woda – 200 g. Stosowane były dwa rodzaje metakaolinitu. Pierwszy to Metastar 501 firmy Imerys Ltd wytwarzany przez wypalenie kaolinu w 600°C (zaprawa oznaczona symbolem P1).

structure of calcium silicate hydrates compounds and hydrated calcium aluminates, later calcium carbonates.

The properties of burnt kaolin with majority content of mineral kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, have been under intensive investigation in the last couple of years. When kaolinite is heated at 600°C with isothermal conditions during one to four hours, metakaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ is formed. This reaction called dehydroxylation can be described as

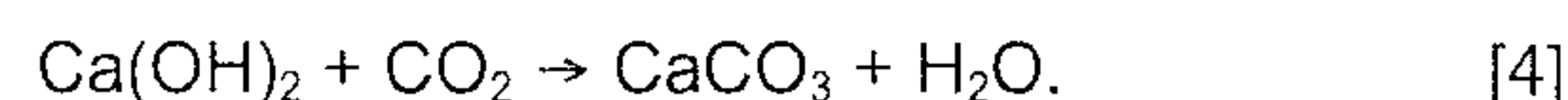


Metakaolinite forms a rentgenoamorphous phase with a very porous structure (4). It has pozzolanic properties and reacts with calcium hydroxide at ambient temperature (about 20°C) and forms hydrated calcium silicates and aluminates. The high concentration of OH^- ions in mixing water, which has a pH value of 12.45 at 25°C , brings Ca^{2+} ions into the solution. Simultaneously, the silicate and aluminate binders dissociate and simple ions are formed according to the chemical equations



When simple silicate and aluminate ions are in contact with Ca^{2+} ions, C-S-H gels and C_4AH_{13} are formed (5). The products of pozzolanic reaction also have porous character, which was shown by Chabannet et al. (6) who used metakaolin in cement mortar instead of an aerated agent. The results for both concrete with pozzolana and concrete with aerated agent were comparable.

Part of the calcium hydroxide reacts with pozzolana, whilst another part is carbonated and forms calcium carbonate,



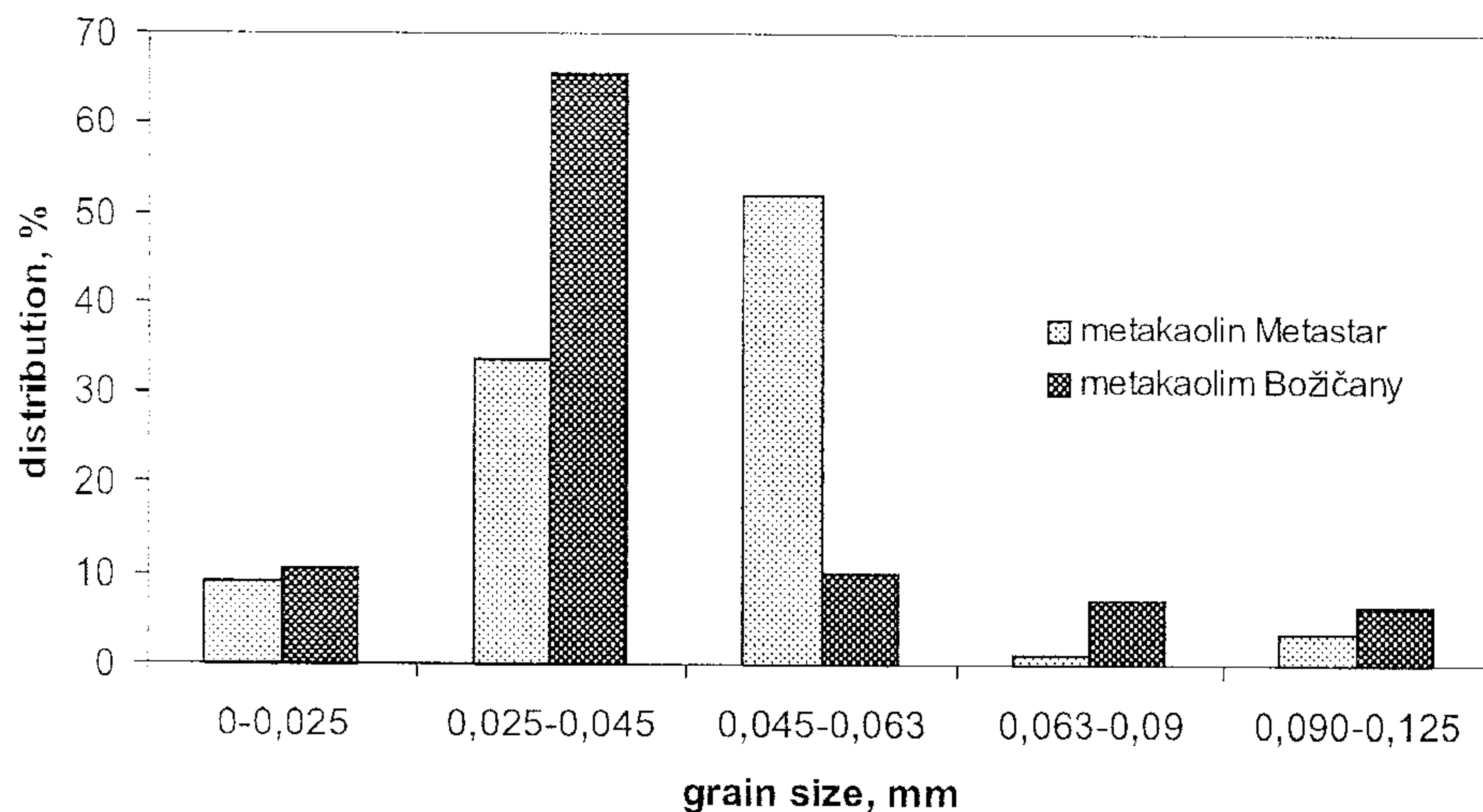
The reactions [2], [3] and [4] are competitive. The amount of resulting compounds depends on the fineness of metakaolin, the amount of mixing water in mortar, the concentration of carbon dioxide in the air, the relative humidity of the air and the porosity of mortar.

The lime plasters are known to have high values of liquid water transport parameters. This is not a very convenient feature from the point of view of their exposure to the external environment as any intensive rain can lead to water penetration deep into the material. Therefore, an application of hydrophobic admixtures seems to be a logical solution for achievement of the increase of service life of lime-based plasters. In this paper, we used zinc stearate, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Zn}$, as the hydrophobic admixture in the lime-metakaolin plaster and investigated its effect on the mechanical, thermal and liquid water transport properties.

2. Materials and samples

The reference lime plaster consisted of hydrated lime – 200 g, natural quartz sand with continuous granulometry 0 to 4 mm – 600 g and water – 200 g (we will denote it S in what follows). The composition of the lime-metakaolin plasters was as follows: hydrated lime – 200 g (CL 90 Czech-Moravien Cement Mokrą), metakaolin admixture – 200 g, natural quartz sand with continuous granulometry 0 to 4 mm – 600 g and water – 200 g. Two types of metakaolin were used. The first was Metastar 501 produced by Imerys Ltd. by burning kaolinite at 600°C (the plaster denoted as P1). It contained 53 % of SiO_2 , 43% of Al_2O_3 and other components such as CaO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O and K_2O in insignificant amounts. The second was Czech metakaolin produced by

Zawierał on 53% SiO₂, 43% Al₂O₃ i w niewielkich ilościach inne składniki, takie jak CaO, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, Na₂O i K₂O. Drugim był czeski metakaolinit wytwarzany przez Sedlecký Kaolin, a.s., Božičany, przez wyprażenie kaolinitu w 800°–900°C (zaprawa oznaczona symbolem P1*). Zawierał on 50,8% SiO₂, 40,7% Al₂O₃ i w małych ilościach inne składniki, podobnie jak Metastar 501. Uziarnienie obydwu metakaolinitów przedstawiono na rysunku 1. Metakaolinit Božičany zawiera więcej drobnych ziarn (od 0,025 do 0,045 mm), co wskazuje na jego większą reaktywność w porównaniu z metakaolinitem Metastar. Stearynian cynku w ilości 0–1% masy stosowany był jako domieszka hydrofobizująca do zapraw wapienno-metakaolinitowych sporządzanych z metakaolinitem Božičany. Zaprawy te o zawartości stearynianu cynku odpowiednio 0,4%, 0,7% i 1,0%, oznaczone zostały symbolami P1y*, P1z* i P1v*.



Rys. 1. Uziarnienie użytych metakaolinitów.

Fig. 1. Granulometry of used metakaolins.

Do pomiarów podstawowych własności mechanicznych, cieplnych i wilgotnościowych stosowane były następujące rodzaje i liczby próbek: wytrzymałość na zginanie i ściskanie - 9 próbek o wymiarach 40x40x160 mm, przewodność cieplna - 10 próbek o wymiarach 71x71x71 mm, ciepło właściwe (kalorymetr izotermiczny) - 5 próbek o masie 80-150 g (o kształcie nieregularnym), sorpcyjność wody i pozorna dyfuzyjność wilgoci - 3 próbki 50x50x20 mm, współczynnik dyfuzji wilgoci oznaczany z profili zawartości wilgoci - 3 próbki 20x40x296 mm, współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej - 3 walce o średnicy 105 mm i wysokości 20 mm, izotermy sorpcyjne - 3 próbki 33x33x10 mm dla każdej wilgotności względnej otoczenia, liniowy współczynnik ekspansji wilgotnościowej - 5 próbek 40x40x120 mm. Wszystkie boczne ścianki próbek do wyznaczania dyfuzyjności wilgoci i współczynnika dyfuzji pary wodnej zostały pokryte izolacją wodo- i paroszczelną.

3. Metody doświadczalne

Gęstość pozorna, gęstość spoiwa i porowatość otwarta nie hydrofobizowanych materiałów były oznaczane metodą próżniowego nasycania wodą, gęstość pozorna materiałów hydrofobizowanych była wyznaczana z pomiaru masy i objętości suchych materiałów, a porowatość była oceniana przy założeniu, że gęstość spoiwa nie ulega zmianie przy dodaniu stearynianu cynku.

Wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie wyznaczone były stosowaną powszechnie metodą z użyciem prasy 500

Sedlecký kaolin, a.s., Božičany by burning kaolinite at 800°C–900°C (the plaster denoted as P1*). It contained 50.8% of SiO₂, 40.7% of Al₂O₃ and other components similar to METASTAR 501 in lower amount. The granulometry of both metakaolins is presented in Fig. 1. Metakaolin Božičany has a higher amount of finer grains between 0.025 and 0.045 mm which indicates a higher reactivity compared to Metastar.

Zinc stearate in the amount of 0-1% by mass was used as the hydrophobic admixture for lime-metakaolin plasters produced from metakaolin Božičany. These plasters are denoted P1y*, P1z* and P1v* for the zinc stearate contents of 0.4%, 0.7% and 1.0%, respectively.

The following type and number of specimens were used for measurements of basic mechanical, thermal and water related properties:

bending and compressive strength - 9 specimens 40x40x160 mm, thermal conductivity - 10 specimens 71x71x71 mm, specific heat capacity (mixing calorimeter) - 5 specimens with the mass of 80-150 g (irregular shape), water sorptivity and apparent moisture diffusivity - 3 specimens 50 x 50 x 20 mm, moisture diffusivity from the moisture profiles - 3 specimens 20x40x296 mm, water vapour diffusion resistance factor - 3 cylinders with the diameter 105 mm and thickness 20 mm, sorption isotherms - 3 specimens 33x33x10 mm for every ambient relative humidity, linear moisture expansion coefficient - 5 specimens 40x40x120 mm. The samples for determination of moisture diffusivity and water vapour diffusion coefficient were provided on all lateral sides by water- and vapour-proof insulation.

3. Experimental methods

Bulk density, matrix density and open porosity of nonhydrophobic materials were measured by the vacuum water saturation method, for hydrophobic materials the bulk density was determined by measuring mass and volume of dry materials and the porosity was estimated using the assumption that the matrix density was not changed by the addition of zinc stearate.

Compressive and bending strength were determined in a common way using a 500 kN testing device. First, a three-point bending test was performed. Then, compressive strength was determined on the halves of the specimens left over after the bending tests.

Sorption isotherms were measured by the classical desiccator method. A cup method was employed in the measurements of water vapour diffusion resistance factor. The sealed cup containing silica gel was placed in a controlled climate chamber with near 100% relative humidity and weighed periodically until the steady state conditions were achieved. The apparent moisture diffusivity was determined on the basis of a common water sorption experiment (see (7) for details). The moisture dependent moisture diffusivity was determined using the measured moisture profiles in a solution of the inverse problem to the diffusion equation of moisture transport. The moisture profiles were measured using a common capillary suction experiment in the vertical position. The capacitance method (8) was used for measuring the moisture content. The transient integral method (9), which is based on double

kN. Najpierw przeprowadzano trójpunktowy pomiar wytrzymałości na zginanie, a następnie na połówkach próbek pozostałych z badań wytrzymałości na zginanie przeprowadzano oznaczanie wytrzymałości na ściskanie.

Izotermy sorpcji były wyznaczane klasyczną metodą eksykatora. W pomiarach współczynnika oporu dyfuzji pary wodnej stosowana była metoda, w której uszczelnione naczynko zawierające żel krzemionkowy było umieszczane w sterowanej komorze klimatyzacyjnej o wilgotności względnej blisko 100% i ważone okresowo do osiągnięcia stałej masy. Pozorna dyfuzyjność wilgoci była wyznaczana znaną metodą badania sorpcji wody (szczegóły tej metody podano w pracy (7)). Zależna od wilgotności dyfuzyjność wilgoci była oznaczana przy użyciu wyznaczonych profili wilgoci w rozwiązywaniu zagadnienia odwrotnego do równania dyfuzji transportu wilgoci. Profile wilgoci były wyznaczane przy użyciu badania podciągania kapilarnego w pozycji pionowej. Metoda reaktancji pojemnościowej (8) była stosowana do pomiaru zawartości wilgoci. Do analizy odwrotnej profili zawartości wilgoci wykorzystana została metoda całkowania przebiegu przejściowego (9), oparta na podwójnym całkowaniu po zmiennych przestrzennych i czasie.

Przewodnictwo cieplne było mierzone w warunkach laboratoryjnych przy użyciu dostępnego na rynku urządzenia ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.). Ciepło właściwe suchych zapraw było oznaczane metodą mieszania w kalorymetrze wodnym. Wzorcowanie kalorymetru wodnego (szczelne naczynie Dewara) przeprowadzane było gorącą wodą o cieple właściwym zbliżonym do ciepła właściwego próbki. Przy wyznaczaniu ciepła właściwego wilgotnych zapraw używana była znana reguły mieszania i pojęcie objętościowej pojemności cieplnej. Współczynnik liniowej ekspansji pod wpływem wilgoci był wyznaczany powszechnie stosowaną metodą, ze zmierzonych zmian długości.

4. Wyniki badań i ich omówienie

W tabelicy 1 podano podstawowe własności analizowanych zapraw. Znaczny wzrost porowatości otwartej zapraw wapienno-metakaolinitowych w porównaniu z porównawczą zaprawą wapienną jest wyraźnie związany z mniejszą gęstością pozorną zaprawy wapienno-metakaolinitowej. Wynika to z faktu, że metakaolinit jest materiałem porowatym i że ta jego część, która nie brała udziału w reakcji, zwiększa porowatość matrycy.

integration by spatial and temporal variables, was employed for the inverse analysis of moisture profiles.

The thermal conductivity was measured in laboratory conditions using the commercial device ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.). The specific heat capacity of dry plasters was determined by the mixing calorimeter method in a water calorimeter. Calibration of the water calorimeter (tight Dewar flask) was done by warm water of similar heat capacity as was that of the sample. To determine the specific heat capacity of wet plasters we used the common mixing rule and the concept of volumetric heat capacity. The linear moisture expansion coefficient was determined in a common way using the measured length changes.

4. Experimental results and discussion

Table 1 shows the basic properties of analysed plasters. The remarkable increase in open porosity of lime-metakaolin plasters compared to the reference lime plaster is clearly related to the lower bulk density of the lime-metakaolin plaster. This is a consequence of the fact that metakaolin is a porous material, and that part of it, which did not participate in the reaction, increased the porosity of the matrix.

Mechanical properties of the studied plasters are given in Figs. 2, 3. A comparison of compressive and bending strength of non-hydrophobized plasters shows that the effect of metakaolin was very distinct. Both compressive strength and bending strength of lime-metakaolin plasters were several times higher compared to the reference lime plaster. The increase was more remarkable after 28 days where the pozzolanic properties of metakaolin were utilised in higher extent. Metakaolin Bożičany exhibited significantly better quality than metakaolin Metastar. The compressive strength of lime-metakaolin plaster produced with metakaolin Bożičany was more than two times higher compared to the plaster with Metastar 501, as well as its bending strength. This is supposed to be a consequence of the higher reactivity of metakaolin Bożičany due to its higher burning temperature.

The mechanical strengths of the lime-metakaolin plaster with hydrophobization admixtures decreased in comparison to the plaster without hydrophobization, which was an expected behavior, in general. Both for compressive strength and bending strength this decrease was (with one exception) monotonous with the in-

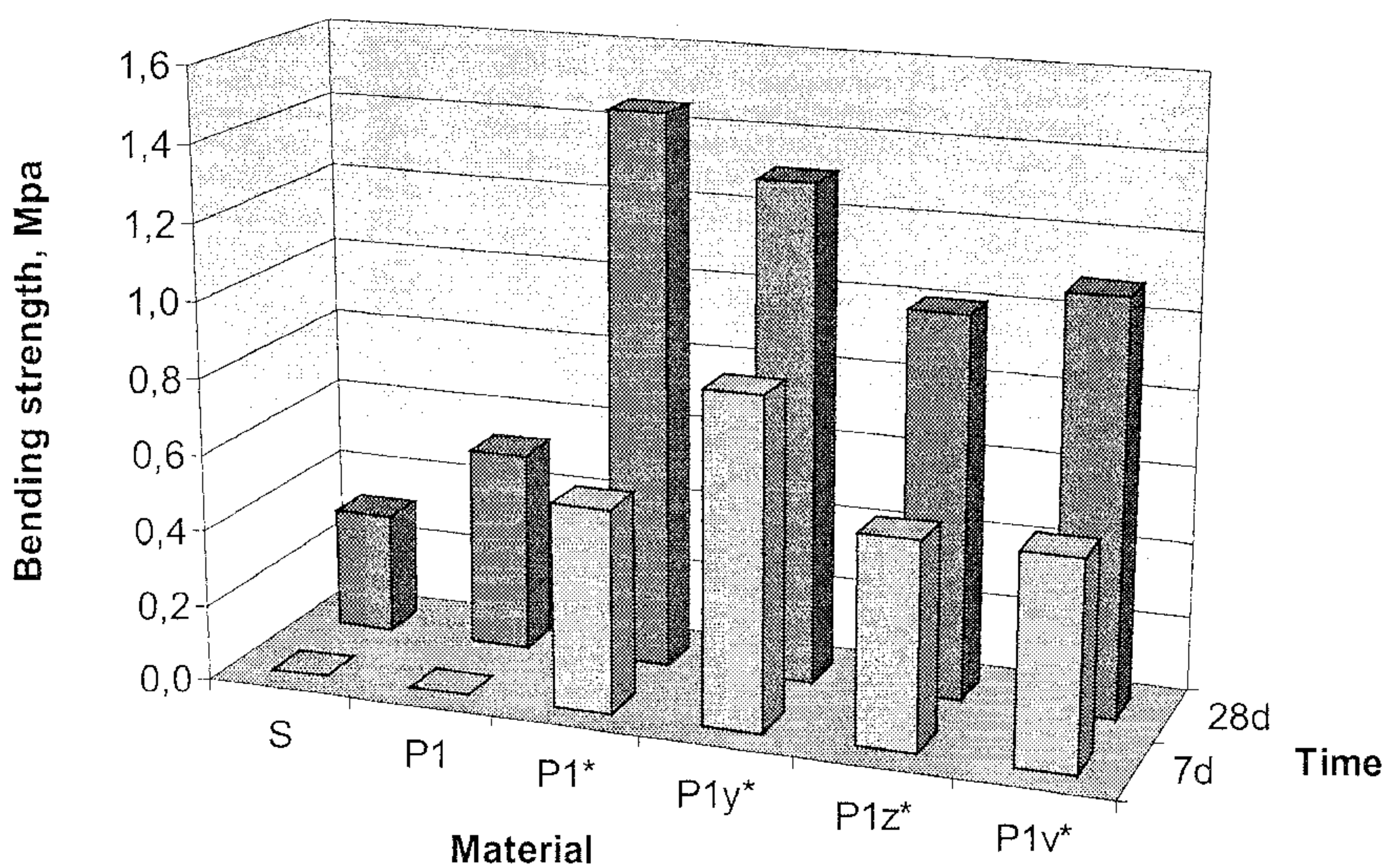
Tablica 1. Podstawowe właściwości badanych zapraw.

Table 1. Basic properties of studied plasters.

Material Materiał	Bulk density, kgm^{-3} Gęstość pozorną, kgm^{-3}	Open porosity, $\% \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ Porowatość otwarta, $\% \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$	Matrix density, kgm^{-3} Gęstość matrycy, kgm^{-3}
Lime plaster S Zaprawa wapienna S	1658	34	2520
Lime-metakaolin plaster P1 Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1	1340	45	2462
Lime-metakaolin plaster P1* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1*	1490	42	2560
Lime-metakaolin plaster P1y* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1y*	1437	44	2560
Lime-metakaolin plaster P1z* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1z*	1432	44	2560
Lime-metakaolin plaster P1v* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1v*	1424	44	2560

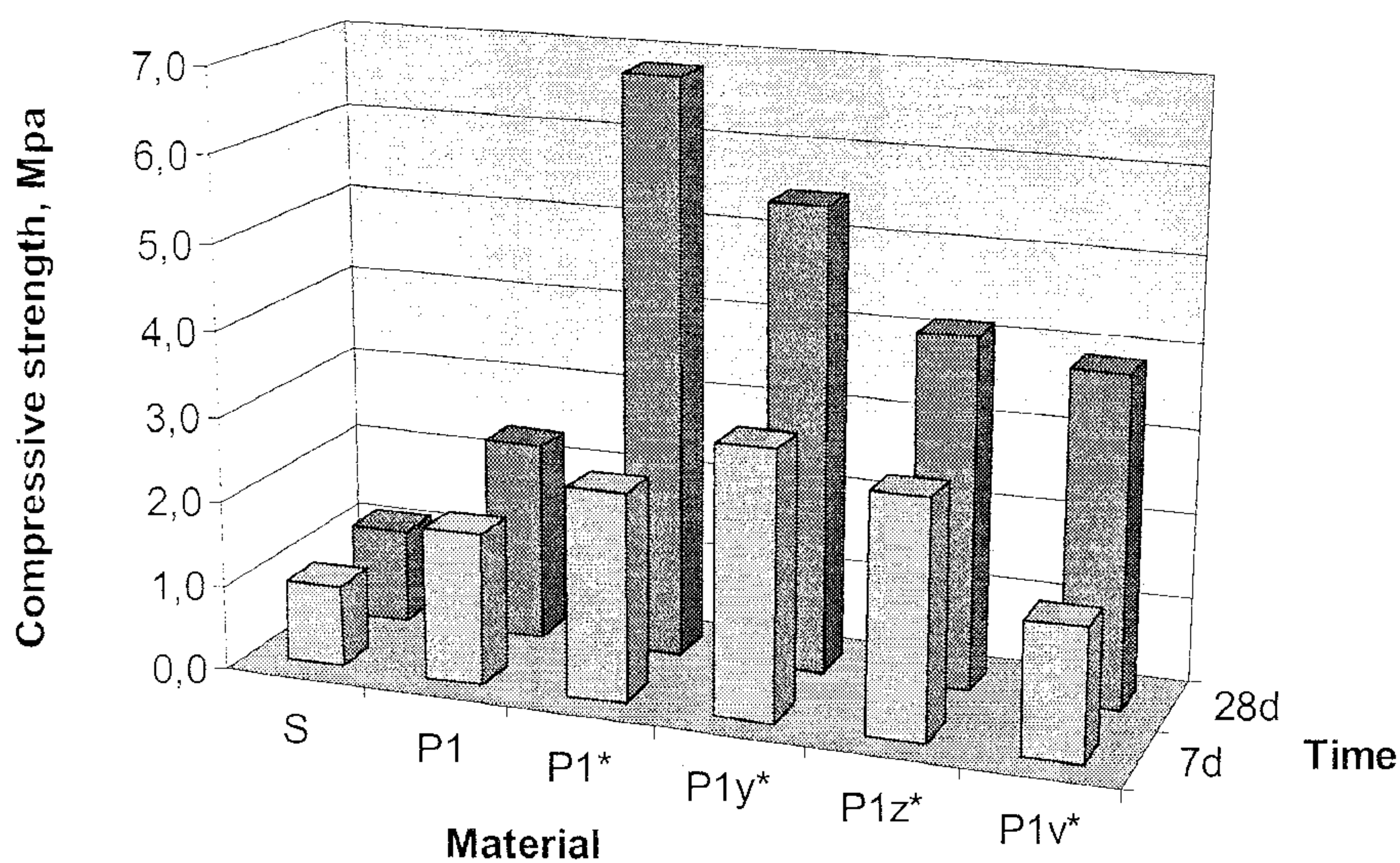
Mechaniczne własności badanych zapraw przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Porównanie wytrzymałości na ściskanie i na zginanie nie hydrofobizowanych zapraw wykazuje, że wpływ metakaolinitu jest bardzo różny. Zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i na zginanie zapraw wapienno-metakaolinitowych były kilkakrotnie większe niż wapiennej zaprawy porównawczej, przy czym wzrost ten był wyraźniejszy po 28 dniach twardnienia, kiedy w większym stopniu wykorzystane były pucolanowe własności metakaolinitu. Metakaolinit Bożińczy wykazywał znacznie lepszą jakość niż metakaolinit Metastar. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy wapienno-metakaolinitowej sporządzonej z metakaolinitem Bożińczy była ponad dwukrotnie większa niż z kaolinitem Metastar 501, podobnie jak jej wytrzymałość na zginanie. Można przypuszczać, że wynikało to z większej reaktywności metakaolinitu Bożińczy, uzyskanej dzięki wyższej temperaturze wypalania.

Mechaniczne wytrzymałości zaprawy wapienno-metakaolinitowej z domieszkami hydrofobizujący-



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie badanych zapraw po 7 i 28 dniach twardnienia dla różnych rodzajów metakaolinitu i zawartości stearynianu cynku.

Fig. 2. Bending strength of the studied plasters after 7 days and 28 days in dependence on used metakaolins and the content of zinc stearate.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw po 7 i 28 dniach twardnienia dla różnych rodzajów metakaolinitu i zawartości stearynianu cynku.

Fig. 3. Compressive strength of the studied plasters after 7 days and 28 days in dependence on used metakaolins and the content of zinc stearate.

mi były ogólnie biorąc mniejsze niż zaprawy bez hydrofobizacji, co było spodziewanym zachowaniem. Zarówno w przypadku wytrzymałości na ściskanie jak i na zginanie zmniejszenie to było z rosnącą ilością stearynianu cynku (z jednym wyjątkiem) monotoniczne. Jednak wielkość tego zmniejszenia się wytrzymałości nie była bardzo dramatyczna nawet przy ilości 1% stearynianu cynku. Zarówno wytrzymałość na ściskanie jak i na zginanie zaprawy wapienno-metakaolinitowej z metakaolinitem Bożińczy i 1% stearynianu cynku była wciąż większa niż odpowiednie wytrzymałości zaprawy metakaolinitowej z metakaolinitem Metastar bez hydrofobizacji.

Podstawowe własności wilgotnościowe analizowanych zapraw są podane w tabeli 2. Współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej zapraw wapienno-metakaolinitowych był o około 20% większy niż dla porównawczej zaprawy wapiennej. Ogólnie biorąc nie był to

creasing amount of zinc stearate. However, the magnitude of the decrease in strengths was not very dramatic even for the amount of 1% of zinc stearate. Both compressive and bending strength of the lime-metakaolin plaster with metakaolin Bożińczy and 1% of zinc stearate were still higher than those of the lime-metakaolin plaster with metakaolin Metastar without hydrophobization.

Basic water related properties of the analysed plasters are summarized in Table 2. The water vapour diffusion resistance factor of lime-metakaolin plasters was about 20% higher than for the reference lime plaster. This was not a desired direction of change, in general, because the plaster should keep its open character to water vapour transport but the magnitude of the change was not very high. Therefore, the water vapour transport properties of lime-metakaolin plasters can still be characterised as favourable. Also, the addition of zinc stearate did not lead to any dramatic changes in water vapour diffusion properties of the lime-metakaolin plaster. The water vapour diffusion resistance factor increased with the increase of the amount of zinc

stearate but its highest value was about 50% higher than for the reference lime plaster which is still within the acceptable limits.

The water absorption coefficient of lime-metakaolin plasters decreased to about one half and the moisture diffusivity between one half of and one order of magnitude compared to the reference lime plaster. This is a positive change because slowing down the liquid water transport means a better protection against rain water. The effect of hydrophobicity of the lime-metakaolin plaster with metakaolin Bożińczy was very distinct concerning liquid water transport properties. A one order of magnitude decrease in water absorption coefficient and 2-3 orders of magnitude decrease in moisture diffusivity were observed. This is a very positive feature because for the addition of zinc stearate higher than 0.7% the liquid water transport parameters of the lime-metakaolin plaster were comparable with concrete (see e.g. (10)).

Tablica 2. Właściwości wilgotnościowe badanych zapraw.

Table 2. Water - related properties of studied plasters.

Material Materiał	Water vapour diffusion resistance factor Współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej	Water absorption coefficient, $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$ Współczynnik absorpcji wody $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$	Apparent moisture diffusivity, m^2s^{-1} Pozorna dyfuzyjność wilgoci, m^2s^{-1}	Linear moisture expansion coefficient, $10^{-5}(\% \text{ kg/kg})^{-1}$ Współczynnik liniowej ekspansji spowodowanej absorpcją wody, $10^{-5}(\% \text{ kg/kg})^{-1}$
Lime plaster S Zaprawa wapienna S	15	0.24	6.7 E-7	3.3
Lime-metakaolin plaster P1 Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1	18	0.11	7.6 E-8	6.1
Lime-metakaolin plaster P1* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1*	18	0.15	1.3 E-7	3.0
Lime-metakaolin plaster P1y* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1y*	17	0.04	1.2 E-8	4.7
Lime-metakaolin plaster P1z* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1z*	21	0.01	2.2 E-9	2.8
Lime-metakaolin plaster P1v* Zaprawa wapienno-metakaolinitowa P1v*	22	0.01	7.3 E-10	2.8

pożądany kierunek zmian, ponieważ zaprawa powinna zachować swój otwarty charakter dla transportu pary wodnej, ale wielkość zmiany nie była zbyt duża. Tak więc zdolność transportu pary wodnej zapraw wapienno-metakaolinitowych może być uważana za korzystną. Także dodanie stearynianu cynku nie doprowadziło do dramatycznych zmian zdolności przenikania pary wodnej zaprawy wapienno-metakaolinitowej. Współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej zwiększał się ze wzrostem ilości stearynianu cynku, ale jego największa wartość była tylko o około 50% większa niż w przypadku porównawczej zaprawy wapiennej, co jeszcze leży w granicach możliwych do zaakceptowania.

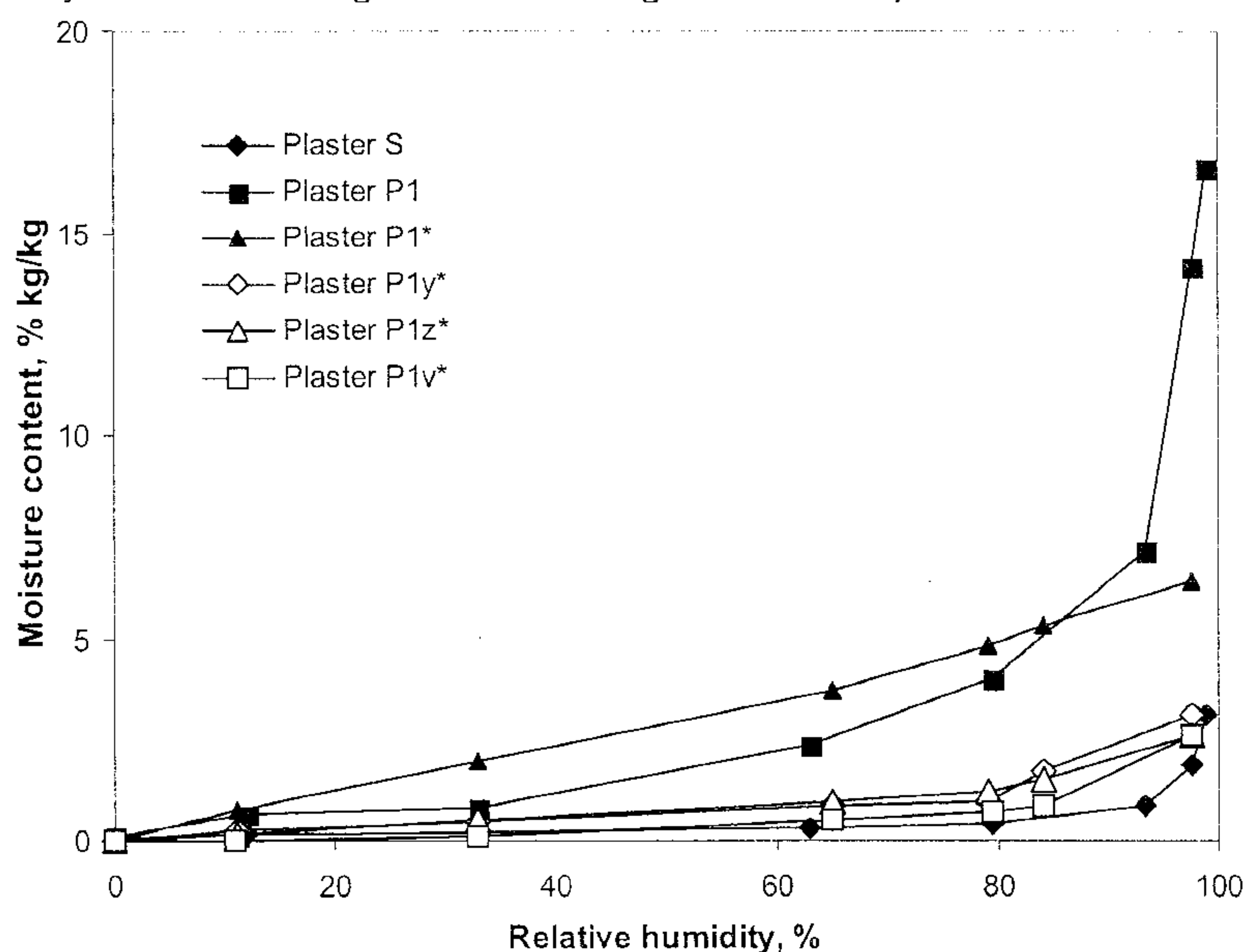
Współczynnik absorpcji wody zapraw wapienno-metakaolinitowych zmniejszał się do około połowy, a dyfuzyjność wilgoci do wartości między połową a jednym rzędem wielkości w porównaniu z porównawczą zaprawą wapienną. Zmiana ta jest korzystna, ponieważ spowolnienie transportu ciekłej wody oznacza lepsze zabezpieczenie przed wodą deszczową. Wpływ hydrofobizacji zaprawy wapienno-metakaolinitowej z metakaolinitem Bożičany był jeżeli chodzi o własności transportu pary wodnej bardzo różny. Stwierdzono zmniejszenie się o jeden rząd wielkości współczynnika absorpcji wody i o 2–3 rzędy wielkości dyfuzyjności wilgoci. Jest to bardzo korzystna cecha, ponieważ dla dodatku stearynianu cynku większego niż 0,7% parametry transportu ciekłej wody zaprawy wapienno-metakaolinitowej były porównywalne z betonem (10).

Współczynnik liniowej ekspansji zaprawy wapienno-kaolinitowej z metakaolinitem Metastar pod wpływem wilgoci był około dwa razy większy niż porównawczej zaprawy wapiennej, ale zaprawy z metakaolinitem Bożičany był bardzo podobny jak dla zaprawy porównawczej. Hydrofobizacja nie wykazała znaczącego wpływu na współczynnik liniowej ekspansji pod wpływem wilgoci.

Wyniki pomiarów adsorpcji pary wodnej przedstawione na rysunku 4 pokazują, że higroskopijność obydwu zapraw wapienno-metakaolinitowych znacznie się zwiększyła w konfrontacji z porównawczą zaprawą wapienną. Ilość zaadsorbowanej wody była kilka razy większa, co było wyraźnie spowodowane utworzeniem się żelu C-S-H. Jednak hydro-

The linear moisture expansion coefficient of lime-metakaolin plaster with metakaolin Metastar was about two times higher than of the reference lime plaster but for the plaster with metakaolin Bożičany it was very similar to the reference material. The hydrophobicity did not exhibit a very significant effect on the linear moisture expansion coefficient.

The results of water vapour adsorption measurements in Fig. 4 show that the hygroscopicity of both lime-metakaolin plasters was increased significantly compared to the reference lime plaster. The amount of adsorbed water was several times higher which was apparently due to the formation of C-S-H structures. However, the hydrophobicity of the lime-metakaolin plaster with metakaolin Bożičany decreased the hygroscopicity almost back to the level of the reference lime plaster. This is again a positive feature because a too high amount of water in an exterior plaster is always undesirable, no matter if it is free or bonded, because it increases a risk of damage due to freezing in the winter period.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji analizowanych zapraw.

Fig. 4. Adsorption isotherms of the analysed plasters.

hydrofobizacja zaprawy wapienno-metakaolinitowej z metakaolinitem Bożičany zmniejszała higroskopijność niemal z powrotem do poziomu higroskopijności porównawczej zaprawy wapiennej. To również jest cechą korzystną, ponieważ zbyt duża ilość wody w zewnętrznej warstwie zaprawy jest zawsze niepożądana, niezależnie od tego czy jest ona wolna czy związana, ponieważ zwiększa ona ryzyko uszkodzenia w wyniku zamarzania w okresie zimowym.

Na rysunku 5 przedstawiono zależną od wilgoci dyfuzyjność wilgoci wyznaczoną z uzyskanych z pomiarów profili wilgoci. Widzimy, że dyfuzyjność wilgoci obydwu zapraw wapienno-metakaolinitowych była mniejsza niż porównawczej zaprawy wapiennej w całym zakresie zawartości wilgoci. Wyniki były zgodne w granicach możliwych do przyjęcia z pozorną dyfuzyjnością wilgoci wyznaczoną ze współczynnika absorpcji wody.

Wyniki pomiarów przewodności cieplnej w zależności od zawartości wilgoci przedstawione na rysunku 6 wykazują, że dodanie metakaolinitu zmniejsza przewodność cieplną zapraw wapiennych w znacznym stopniu, niemal do połowy wartości dla porównawczej zaprawy wapiennej. Jest to wynikiem większej porowatości zapraw wapienno-metakaolinitowych. Hydrofobizacja nie wykazała znaczącego wpływu na przewodność cieplną.

Z rysunku 7 wynika, że objętościowa pojemność cieplna zapraw wapienno-metakaolinitowych nie uległa znaczącej zmianie w porównaniu z porównawczą zaprawą wapienną. Różnice mieściły się w przedziale błędów metody pomiarowej.

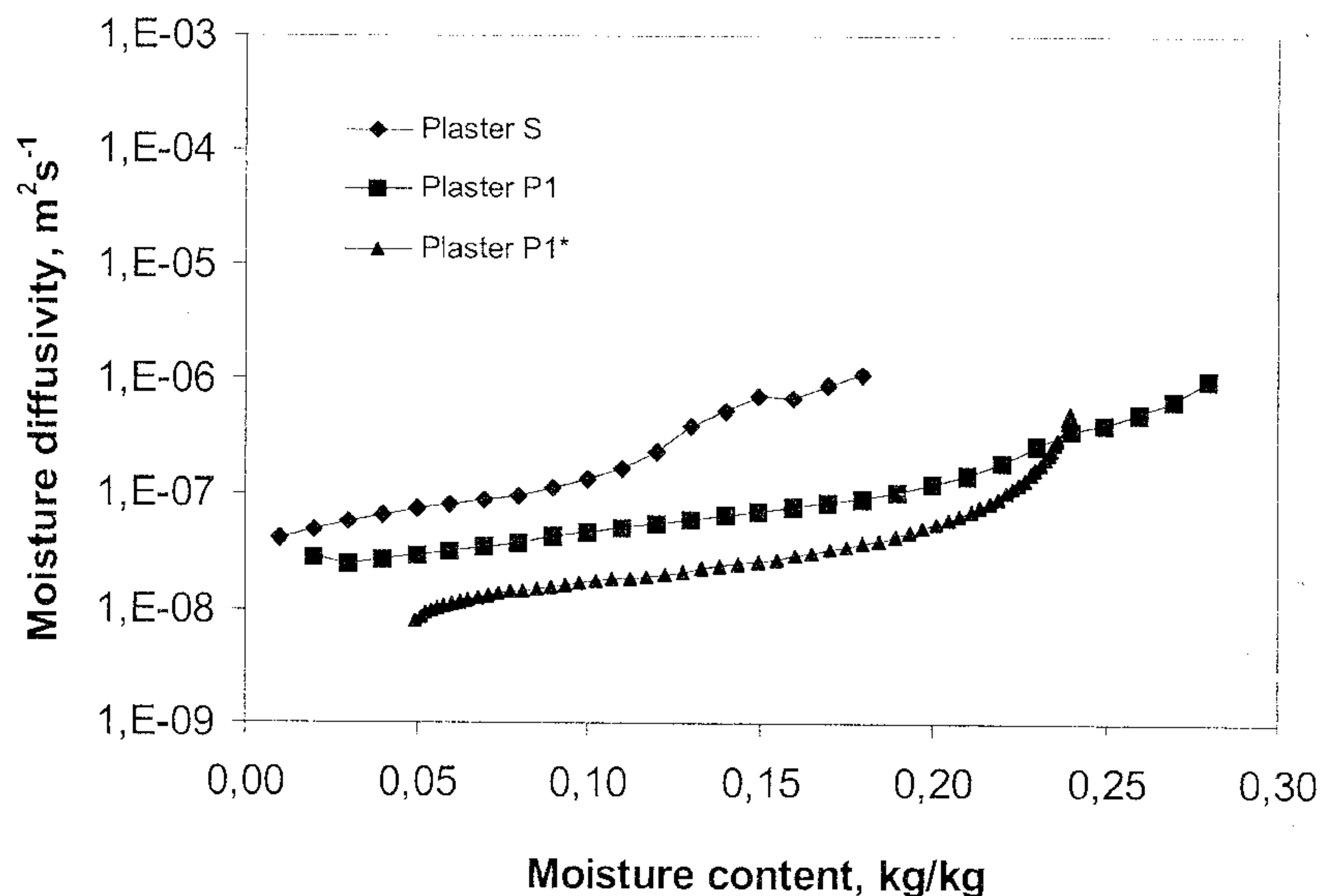
5. Wnioski

Z punktu widzenia rekonstrukcji historycznych budowli najważniejszym wynikiem przedstawionej pracy doświadczalnej jest stwierdzenie, że znaczny wzrost zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i na zginanie badanych zapraw został osiągnięty przy zastosowaniu materiału wapiennego, bez użycia cementu, który nigdy nie był stosowany w budowlach starszych niż około 100 lat.

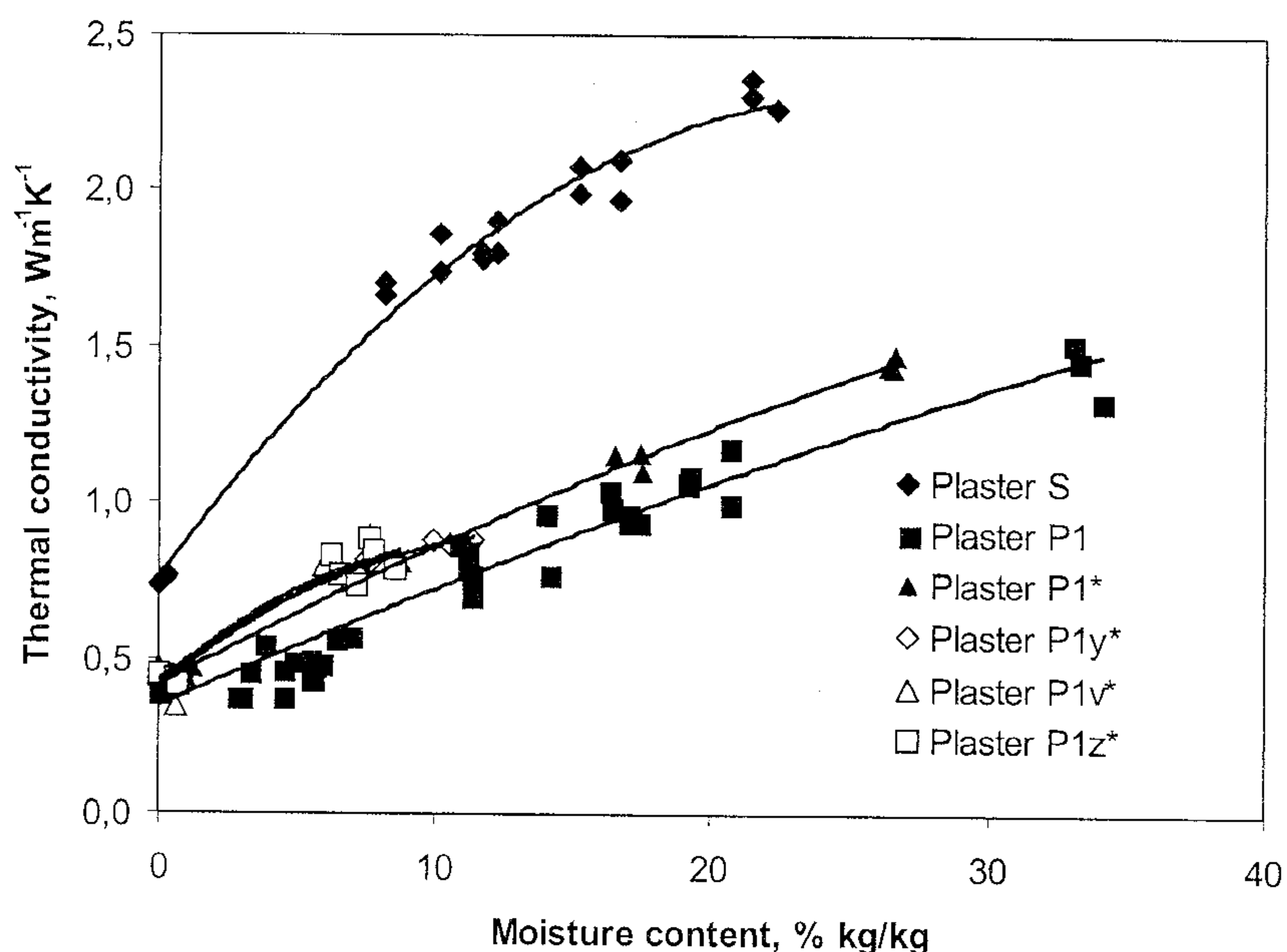
Zostało stwierdzone, że obydwa dodatki metakaolinitu wybrane w tej pracy do poprawienia własności mechanicznych zapraw wapiennych odgrywają bardzo korzystną rolę. Ponadto stwierdzono, że większość własności cieplnych i wilgotnościowych nowo zaprojektowanych zapraw jest albo porównywalna albo nawet lepsza niż odpowiednie własności klasycznej zaprawy wapiennej.

Porównanie zapraw z metakaolinitem Metastar i metakaolinitem Bożičany wykazało, że zaprawa wapienno-metakaolinitowa z metakaolinitem Bożičany osiągała znacznie lepsze własności mechaniczne. Było to oczywistą konsekwencją wypalania go w wyższej temperaturze, co zapewniło jego większą reaktywność.

Hydrofobizacja badanej zaprawy wapienno-metakaolinitowej z metakaolinitem Bożičany przy użyciu stearynianu cynku w ilości od 0 do 1% okazała się bardzo udana jeżeli chodzi o zmiany własności mechanicznych i wilgotnościowych. Wytrzymałość na ściskanie i na zginanie zaprawy wapienno-metakaolinitowej zmniejszyła się po hydrofobizacji tylko umiarkowanie, tak że nawet ilość 1% ste-



Rys. 5. Dyfuzyjność wilgoci w funkcji zawartości wilgoci w badanych zaprawach.
Fig. 5. Moisture diffusivity as function of moisture content of the studied plasters.



Rys. 6. Przewodność cieplna analizowanych zapraw w zależności od zawartości wilgoci.
Fig. 6. Thermal conductivity of analysed plasters in dependence on moisture content.

Fig. 5 shows the moisture dependent moisture diffusivity determined from the measured moisture profiles. We can see that the moisture diffusivity of both lime-metakaolin plasters was lower than of the reference lime plaster in the whole range of moisture content. The results were in a reasonable agreement with the apparent moisture diffusivity determined from the water absorption coefficient.

The results of measurements of thermal conductivity in dependence on moisture content in Fig. 6 show that the addition of metakaolin decreased thermal conductivity of lime plasters in a significant way, to almost one half of the value for the reference lime plaster. This is the effect of higher porosity of the lime-metakaolin plasters. Hydrophobicity did not exhibit any significant effect on thermal conductivity values.

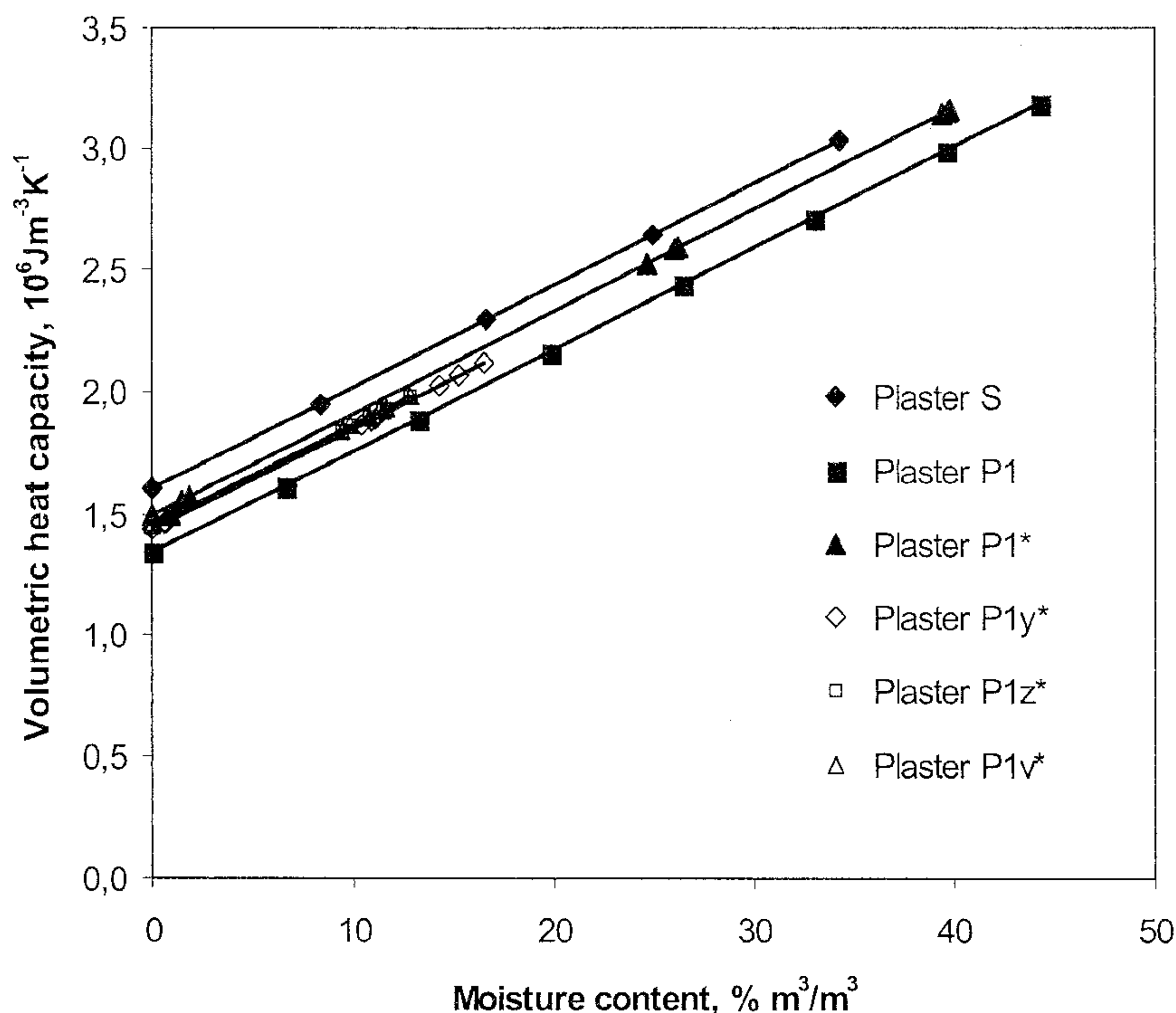
Fig. 7 shows that the volumetric heat capacity of the lime-metakaolin plasters was not changed in a significant way comparing to the reference lime plaster. The differences were within the error range of the measuring method.

arynianu cynku da-
wała możliwe do
przyjęcia wartości
własności mecha-
nicznych. Sorpcja
pary wodnej zaprawy
wapienno-metakaoli-
nitowej była po hydro-
fobizacji na poziomie
sorpcji porównawczej
zaprawy wapiennej,
współczynnik dyfuzji
pary wodnej zaprawy
wapienno-metakaoli-
nitowej również tylko
umiarkowanie zwięk-
szył się w wyniku hy-
drofobizacji. Zdol-
ność przenoszenia
ciekłej wody zaprawy
wapienno-metakaoli-
nitowej z metakaolini-
tem Božičany zmniej-
szyła się bardzo
znacznie po hydrofo-
bizacji, dla pozornej
dyfuzyjności wilgoci
zmiana ta wyniosła
kilkę rzędów wielko-
ści.

Na podstawie powyższych wyników można wyciągnąć wniosek,
że zaprawy wapienno-metakaolinitowe dobrze spełniają warunki
wstępne by mogły być stosowane w pracach renowacyjnych bu-
dowli historycznych zamiast klasycznej zaprawy wapiennej i że
użycie metakaolinitu wypalanego w 800°-900°C jest korzystniej-
sze niż metakaolinitów wypalanych w niższych temperaturach. Za-
stosowanie hydrofobizacji – jeżeli jest aprobowane przez władze
nadzoru dziedzictwa kulturowego – może być zdecydowanie re-
komendowane, gdyż prowadzi ono do znacznej poprawy własno-
ści zaprawy wapienno-metakaolinitowej.

Literatura / References

1. O. Šefců, Importance of plaster composition in the care of historical monuments. In: Vápenné omítky Křivoklát'98, STOP Praha 1998.
2. J. Davidovits, Ancient and Modern Concretes: What is the Real Difference? Concrete International, 1987, 23-29.
3. J. Brandštetr, J. Havlica, Zeolites in mortars and concretes. Materiály pro stavbu, 6 (2000), 48-50.
4. V. Hanykýř, J. Kutzendörfer, Technology of Ceramics. Vega, Prague 2000.
5. K. Takemoto, H. Uchikawa, Hydration of Pozzolan Cement. Proceedings of 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1 (Principal reports), Paris, 1980, pp. iv-2/1-29.
6. Chabannet et al.: Effectiveness of Metakaolin on the Freezing Resistance of Mortar. Industria Italiana del'Cemento, 3 (2001), 240-249.
7. R. Černý, J. Poděbradská, J. Drchalová, Water and Water Vapour Penetration Through Coatings. Journal of Thermal Envelope and Building Science 26(2002), 165-177.
8. P. Semerák, R. Černý, A capacitance method for measuring the moisture content of building materials. Stavební obzor, 6 (1997), 102-103.
9. J. Drchalová, R. Černý, Non-steady-state methods for determining the moisture diffusivity of porous materials. Int. Comm. Heat and Mass Transfer 25 (1998), 109-116.
10. R. Černý, P. Rovnaníková, Transport Processes in Concrete. Spon Press, London 2002.



Rys. 7. Objętościowa pojemność cieplna badanych zapraw.

Fig. 7. Volumetric heat capacity of studied plasters.

5. Conclusions

From the point of view of re-
construction of historical bu-
ildings, the most important
result of the experimental
work done in this paper is that
a significant increase of both
compressive strength and
bending strength of the stu-
died plasters was achieved
on the basis of the lime ma-
terial basis, without using ce-
ment that was never used in
buildings older than about
100 years.

Both metakaolin admixtures
chosen in this work for the im-
provement of mechanical
properties of lime plasters
were found to play a very po-
sitive role in this respect. In
addition, the thermal and mo-
isture – related properties of
newly designed lime-metaka-
olin plasters were found to be
either comparable or even
better than the respective

properties of the classical lime plaster.

A comparison of plasters with metakaolin Metastar and metaka-
olin Božičany has shown that the lime-metakaolin plaster with
metakaolin Božičany exhibited much better mechanical proper-
ties. This was an apparent consequence of its higher burning tem-
perature which has led to higher reactivity.

The hydrophobicity of the studied lime-metakaolin plaster with
metakaolin Božičany using zinc stearate in the range of 0–1%
appeared as a very successful procedure concerning the changes in
mechanical and moisture – related properties. The compressive
strength and the bending strength of the lime-metakaolin plaster
decreased only moderately after hydrophobicity so that even the
amount of 1% of zinc stearate resulted in acceptable values of
mechanical properties. The water vapour sorption of lime-metaka-
olin plaster was after hydrophobicity on the level of the reference
lime plaster, the water vapour diffusion factor of the lime-metaka-
olin plaster was only moderately increased due to the hydrophobicity.
The liquid water transport properties of the lime-metakaolin
plaster with metakaolin Božičany decreased very remarkably
after hydrophobicity, for the apparent moisture diffusivity it
was in the range of several orders of magnitude.

On the basis of the above findings, it can be concluded that lime-
metakaolin plasters are very good prerequisites to be applied in
the renovation of historical buildings instead of the classical lime
plaster and that using metakaolin burned to 800-900°C is prefe-
rable to metakaolins burned at lower temperatures. Application of
a hydrophobicity procedure - if approved by the cultural heritage
supervisory authorities - can be highly recommended as it leads
to a significant enhancement of the properties of lime-metakaolin
plaster.

Acknowledgements

This research has been supported by the Czech Technical Uni-
versity, under grant No. VZ 6840770026.