

Utjecaj nealkalnog ubrzivača na hidrataciju Portland cementa

Šimanović, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:484393>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Šimanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Šimanović

UTJECAJ NEALKALNOG UBRZIVAČA NA HIDRATACIJU
PORTLAND CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos,

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic,

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2019.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na posvećenom vremenu, trudu i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada, te svim djelatnicima Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na pomoći i susretljivosti.

Također zahvaljujem gospodinu Petru Paveliću tvrtke EMES d.o.o., Zagreb na nesebičnoj pomoći darujući nam svake godine uzorke za istraživanja.

Hvala mojim kolegama i kolegicama s kojima sam dijelila sve pobjede i poraze proteklih godina.

Naposljetku, posebno hvala mojoj obitelji i Matiji koji su svojim razumijevanjem i podrškom omogućili da se ovo ostvari.

SAŽETAK

U ovom radu istraženo je djelovanje komercijalno dostupnog ubrzivača pod nazivom *Cementol® Omega F- conc* na brzinu vezanja i očvršćivanja Portland cementa. Ispitan je i utjecaj dodatka ubrzivača na smanjenje količine vode potrebne za postizanje standardne konzistencije, te je potvrđeno djelovanje ovog aditiva i kao superplastifikatora. Izmjerene čvrstoće na tlak Portland cementa i Portland cementa s dodatkom komercijalnog ubrzivača pokazuju da dodatak ubrzivača pospješuje razvoj ranih čvrstoća, dok su čvrstoće nakon 28 dana hidratacije manje od referentnog uzorka Portland cementa pripremljenog bez dodatka ubrzivača. Kalorimetrijskim mjerenjem praćen je tijek hidratacije, te je ustanovljeno da dodatak Cementola od 3% odgađa reakciju silikatnih faza.

Ključne riječi: Portland cement, nealkalni ubrzivač, kalorimetrija, toplina hidratacije

SUMMARY

In this paper, the activity of a commercially available accelerating admixture called *Cementol® Omega F- conc* was investigated in terms of bonding and hardening of Portland cement. The influence of adding the accelerating admixture to the reduction in the amount of water required to achieve standard consistency was also tested, and the action of this additive as a superplasticizer as well was confirmed. The measured compressive strengths of Portland cement and Portland cement with the addition of a commercial accelerating admixture show that the addition of accelerating admixture enhances the strength development at early ages, while the strength development after 28 days of hydration is less than the reference sample of Portland cement prepared without the addition of accelerating admixture. The hydration flow was followed by the calorimetric measuring, and it was found that the addition of 3% *Cementol* delays the reaction of silicate phases.

Key words: Portland cement, alkali- free accelerating admixture, calorimetry, hydration heat

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	OPĆI DIO.....	2
2.1	UBRZIVAČI	2
2.1.1	Ubrzivači vezanja.....	3
2.1.2	Ubrzivači očvršćivanja	3
2.1.3	Kloridni ubrzivači	4
2.1.3.1	Utjecaj na hidrataciju pojedinih faza	4
2.1.3.2	Utjecaj na hidrataciju Portland cementa	6
2.1.3.3	Utjecaj na svojstva Portland cementa.....	6
2.1.3.4	Korozijsko djelovanje kloridnih ubrzivača	8
2.1.4	Nekloridni ubrzivači.....	9
2.1.4.1	Trietanolamin (TEA)	9
2.1.4.2	Kalcijev formijat	10
2.1.5	Nealkalni ubrzivači	11
2.1.5.1	<i>Cementol® Omega F- conc</i>	12
2.2	SUPERPLASTIFIKATORI	13
2.2.1	Podjela superplastifikatora	13
2.2.2	Mehanizam djelovanja superplastifikatora.....	16
2.2.3	Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju Portland cementa	17
2.2.4	Utjecaj superplastifikatora na svojstva Portland cementa.....	19
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1	MJERENJA	23
3.1.1	Određivanje standardne konzistencije.....	23
3.1.2	Priprema uzoraka za određivanje čvrstoće na tlak.....	25
3.1.3	Kalorimetrijsko određivanje topline hidratacije	26
4	REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1	ODREĐIVANJE STANDARDNE KONZISTENCIJE	28

4.2	ODREĐIVANJE VREMENA POČETKA VEZANJA	29
4.3	ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE NA TLAK.....	30
4.4	KALORIMETRIJSKO ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE	34
5	ZAKLJUČAK.....	38
6	POPIS SIMBOLA I KRATICA	39
7	LITERATURA.....	40
8	ŽIVOTOPIS	42

1 UVOD

Danas građevinska industrija razvija građevinske materijale koji su prihvatljivi za okoliš. Građevinska industrija radi po principima održivog razvoja, pa pokušava projektirati i izvoditi građevine optimalnog utroška energije. Posebnu važnost daje zbrinjavanju otpada na jedan siguran način po okoliš. Cement s najvećim sadržajem klinkera još uvijek je vrlo tražen, ali će se s vremenom razviti svijest o ekološkoj prednosti cementa s manjom količinom klinkera. Polovica emisije ugljičnog dioksida (CO₂) u cementnoj industriji nastaje iz kemijskog procesa u kojem nastaje klinker. Potražnja za jednako kvalitetnim proizvodom s manje cementnog klinkera, pridonijet će smanjenju emisije CO₂, odnosno održivoj gradnji.

Cement je najrašireniji građevinski materijal u svijetu. Cement ima poželjna svojstva, poput tlačne čvrstoće, trajnosti i estetskog izgleda. Posjeduje veliki raspon primjena u građevini.

Reakcijom cementa i vode materijal se poveže, a zatim očvrsne. Hidraulička reakcija mu omogućuje da očvrsne čak i pod vodom. Obzirom da je cement prije vezanja i očvršćivanja u obliku plastične mase, to mu omogućava izlivanje u kalupe raznih oblika, a time i tvorenje estetski različitih arhitektonskih rješenja.

Složene komponente i sofisticirane opcije dizajna postavljaju složenije zahtjeve na svojstva obrade i trajnost betona. Zato se sve više koriste aditivi za beton kojima se mogu podesiti željena svojstva finalnog proizvoda.

Ovaj rad se bazira na ispitivanju utjecaja komercijalno dostupnog ubrzivača pod nazivom *Cementol® Omega F- conc* na hidrataciju cementa.

2 OPĆI DIO

2.1 UBRZIVAČI

Aktivni dodaci cementu su tvari koje nakon otapanja u vodi mogu utjecati na vrijeme hidratacije, odnosno vrijeme vezanja i očvršćivanja. Naime, nakon miješanja vode i cementa dolazi do izdvajanja aniona (silikatnih, aluminatnih) i kationa (kalcijevih) u otopinu. Aktivni dodaci će se također ionizirati u vodi, a njihova koncentracija i vrsta odredit će daljnji tijek reakcije hidratacije. Ukoliko se hidratacija cementa želi ubrzati, potrebno je pospješiti otapanje onih iona iz cementa čije otapanje obično traje najdulje. Nadalje, ukoliko se hidratacija želi usporiti topljivost iona je potrebno smanjiti.

Ukoliko aktivna tvar sadrži katione jake baze (npr. Na^+ ili K^+), na ione iz cementa može utjecati na dva načina. Ako se dodaje u manjim koncentracijama može usporiti otapanje kationa slabih baza (Ca^+). U većim koncentracijama može ubrzati otapanje aluminatnih i silikatnih aniona. Analogno tome, aktivna tvar koja sadrži anione jakih kiselina (npr. Cl^- ili SO_4^{2-}) u manjim koncentracijama će usporiti otapanje aluminatnih i silikatnih aniona te ubrzati otapanje kalcijevih kationa u većim. Iz toga slijedi da će ista aktivna tvar na cement djelovati kao ubrzivač ili kao usporivač, ovisno o njenoj koncentraciji. Ispitivanja su pokazala da će kalijev karbonat, K_2CO_3 dodan u maloj količini djelovati kao usporivač jer će usporiti otapanje kalcijevih iona. Dodan u većoj količini djelovat će kao ubrzivač jer će potaknuti otapanje aluminatnih i silikatnih iona. Ubrzivači se u odnosu na usporivače dodaju u većim količinama, a detaljnije će biti opisani u daljnjem tekstu [1, 2].

Ubrzivači su dodaci koji utječu na ubrzano stvaranje hidratacijskih produkata u cementu. Posljedica njihovog djelovanja je skraćeno vrijeme vezanja i očvršćivanja cementog kamena. Ta dva procesa međusobno su povezana, tako recimo neće doći do očvršćivanja cementa ukoliko prethodno ne dođe do vezanja. Ubrzivači mogu djelovati na oba procesa, stoga se dijele na:

1. Ubrzivače vezanja, odnosno dodatke koji utječu na aluminatnu fazu u Portland cementu (PC) i skraćuju vrijeme vezanja.
2. Ubrzivače očvršćivanja, tj. dodatke koji pospješuju razvoj ranih čvrstoća tako što utječu na alitnu fazu.

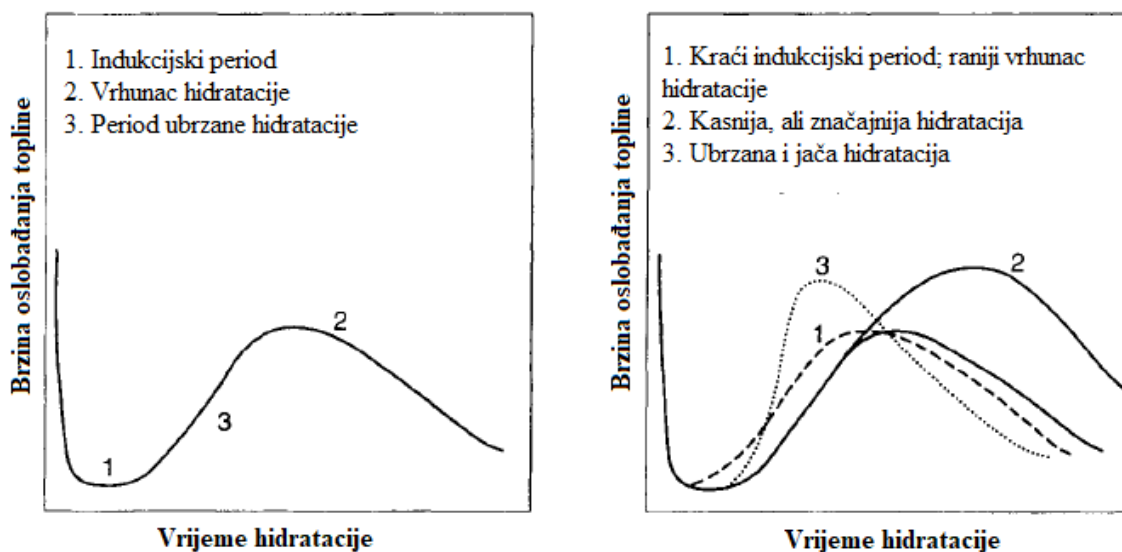
Ubrzivači se razlikuju prema njihovom kemijskom sastavu. Prema aktivnim tvarima dijele se na kloridne i beskloridne ubrzivače [3].

2.1.1 Ubrzivači vezanja

Ovu vrstu dodataka čine alkalijski spojevi poput hidroksida, aluminata i silikata. Svojim djelovanjem ubrzavaju hidrataciju C_3A , što rezultira značajnim razvojem topline i taloženjem netopljivih kalcijevih soli. Povećanje temperature u sustavu te ubrzana hidratacija mogu doprinijeti razvoju ranih čvrstoća, no ne doprinose konačnoj čvrstoći materijala. Uporabom ove vrste dodataka može doći do trenutnog vezanja, stoga im je primjena ograničena. No, preciznim doziranjem moguće je kontrolirati proces vezanja, što ovu vrstu cementnih kompozita čini vrlo pogodnom za sanaciju propuštanja vode na cijevima. Također im je bitna primjena pri upotrebi mlaznog betona ili morta u iskopinama nestabilnog tla. Međutim, povećanje udjela ubrzivača vezanja proporcionalno smanjuje konačnu čvrstoću betona ili morta [3].

2.1.2 Ubrzivači očvršćivanja

Ovu grupu ubrzivača čine soli alkalijskih i zemnoalkalijskih metala koji uglavnom utječu na brzinu hidratacije alitne faze u Portland cementu, što rezultira većim oslobađanjem topline prilikom formiranja C-S-H gela u ranoj fazi. Divalentni i trovalentni kationi metala kao što su kalcij, magnezij, barij, željezo i aluminij u usporedbi s jednovalentnim ionima pokazuju bolje djelovanje. Anioni koji značajno utječu na brzinu hidratacije su halogenidi, nitrati, nitriti, tiosulfati i tiocijanati. Na Slici 1 je prikazan mogući utjecaj ubrzivača na hidrataciju Portland cementa [3].



Slika 1: Usporedba kalorimetrijskih krivulja hidratacije čistog Portland cementa i Portland cementa s ubrzivačima očvršćivanja [3]

2.1.3 Kloridni ubrzivači

Glavni predstavnik kloridnih ubrzivača je kalcijev klorid, CaCl_2 . Kalcijev klorid jeftina je sirovina koja se dobiva kao nusproizvod kod proizvodnje kaustične sode, Na_2CO_3 Solvayevim postupkom. Zbog svoje niske cijene i dostupnosti, osim kao ubrzivač koristi se kao sastojak i u drugim dodacima za beton. Osim što povećava rane čvrstoće betona, kao ubrzivač se koristi jer ne smanjuje značajno krajnju čvrstoću cementnog kamena. Njegova primjena omogućuje betoniranje na temperaturama bliskim ledištu vode. No, uporaba mu je ograničena na nearmirani beton zbog prisustva Cl^- iona koji su potencijalni uzroci korozije armature [2,4].

2.1.3.1 Utjecaj na hidrataciju pojedinih faza

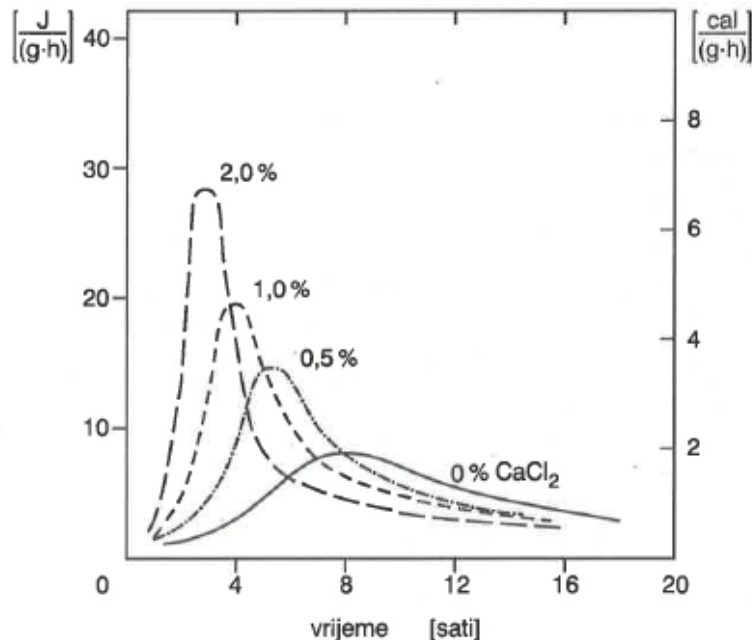
Kalcijev klorid u cementu najviše utječe na alitnu fazu, C_3S ubrzavajući njenu hidrataciju. Uz to, također utječe i na sastav C-S-H produkta. Točan mehanizam djelovanja još uvijek nije poznat, ali postoji nekoliko teorija. Prijašnja istraživanja sustava $\text{CaO-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ dokazala su nastanak kalcijevih oksiklorida, $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No, njihovo prisustvo može se primijetiti tek kod udjela CaCl_2 većih od 20% što nije uobičajeno za praktičnu primjenu.

Zatim se razvila teorija kako je utjecaj CaCl_2 na kalcijeve silikate katalitički te ne dolazi do kemijskog vezanja klorida na hidrate. CaCl_2 , kao sol jake kiseline i slabe lužine u vodenoj otopine djeluje kiselo, pa u hidratizirajućoj cementnoj pasti snižuje pH. Postoji pretpostavka da je i to jedan od razloga ubrzanja hidratacije. Ubrzanje hidratacije C_3S može se pripisati utjecaju CaCl_2 na povećanje nestabilnosti primarnih hidrosilikata što rezultira formiranjem nukleacijskih jezgara s nižim sadržajem CaO i nastankom poroznijih hidrosilikata. Ova teorija zasnovana je na činjenici da dodatkom CaCl_2 alitnoj fazi, s prethodno započetom hidratacijom, ne dolazi do ubrzanja daljnjeg tijeka hidratacije. No, ni jedna od pretpostavki ne daje potpuno objašnjenje djelovanja CaCl_2 . Hidratacija belita u prisutstvu CaCl_2 također je ubrzana, no u usporedbi s alitom je manja [4,5].

Uz alitnu i belitnu fazu CaCl_2 također ubrzava i hidrataciju aluminata, C_3A . Iz provedenih istraživanja može se uvidjeti kako dodatak CaCl_2 dovodi do ubrzane reakcije između C_3A i gipsa. CaCl_2 na aluminatnu fazu djeluje tako da stvara dvije forme kloroaluminat hidrata, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ niže forme te $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaCl}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ više forme. Niža forma kloroaluminat hidrata kristalizira u obliku heksagonskih pločica, dok kristali više forme poprimaju igličasti oblik. U većini slučajeva nastaje kloroaluminat niže forme, a za nastajanje više forme potrebne su veće doze CaCl_2 . Dokazano je da dodatkom CaCl_2 dolazi do povećanja čvrstoće što se može pripisati nastanku kloroaluminatnih kompleksa. No, potrebno je obratiti pozornost na dodanu količinu jer u suprotnom može doći do nastanka slojevite strukture kompleksa i pada čvrstoće. Hidratacija ferita provodi se na isti način kao i hidratacija aluminata, ali su reakcije znatno sporije [4,5].

2.1.3.2 Utjecaj na hidrataciju Portland cementa

Utjecaj CaCl_2 na hidrataciju pojedinih komponenata odražava se i na ukupnu hidrataciju Portland cementa. Na Slici 2 je prikana brzina oslobađanja topline hidratacije cementa u ovisnosti o količini dodanog CaCl_2 .



Slika 2: Usporedba kalorimetrijskih krivulja Portland cementa ovisno o količini dodanog CaCl_2 [5]

Mehanizam djelovanja CaCl_2 na Portland cement teško je objasniti. Potrebno je uzeti u obzir utjecaj na svaku pojedinu fazu, količinu dodanog ubrzivača, vrijeme hidratacije te uvjete provedenog mjerenja. Prema jednom objašnjenju, prisutnost CaCl_2 kao najdjelotvornije anorganske soli uzrokuje smanjenje koncentracije hidroksidnih iona u otopini. Posljedično tome dolazi do taloženja kalcijevog hidroksida i ubrzavanja hidratacije. Druga studija govori kako kalcijev klorid ubrzava hidrataciju na način da potiče oslobađanje kalcijevih iona iz silikata i nastanak $\text{Ca}(\text{OH})_2$. U ovom slučaju kalcijev klorid djeluje kao katalizator [4,5].

2.1.3.3 Utjecaj na svojstva Portland cementa

Dodatak kalcijeva klorida cementu u konačnici utječe na razna kemijska, fizikalna i mehanička svojstva. Utvrđeno je kako dolazi do njegove lakše obradljivosti te smanjenja potrebne količine vode.

Istraživanjima je utvrđeno kako dodatak CaCl_2 utječe na ukupnu poroznost Portland cementa. Naime, nakon miješanja cementa i vode i postepenog stvrdnjavanja cementne paste dolazi do „zarobljavanja“ malih količina vode u pore. Voda iz pora polagano reagira s cementom pri čemu nastaju hidrati nižih gustoća koji popunjavaju praznine unutar strukture betona. Kako kalcijev klorid potiče hidrataciju, reakcija između vode iz pora i cementa biti će uspješnija što će rezultirati smanjenjem poroznosti. Što je brzina hidratacije veća, to će poroznost materijala biti manja [4].

Kalcijev karbonat u Portland cementu uzrokuje povećanje specifične površine. To se može pripisati nastanku veće količine produkata hidratacije, odnosno proreagiranosti cementa.

Morfologija Portland cementa sa i bez dodatka CaCl_2 pokazala se znatno različitom. Mikrostrukturu čistog Portland cementa čine nakupine listića pomiješane s vlaknima. Dodatkom 2% CaCl_2 prisutnost vlakana se više ne može primijetiti. Veći dio strukture postaje umrežen te ona postaje povezanija [4,5].

Razvoj čvrstoće u prisutnosti CaCl_2 može se pripisati poroznosti, gustoći i povezivanju unutar materijala. Utjecaj kalcijeva klorida ovisi o njegovom udjelu. Dokazano je kako kalcijev karbonat u svim udjelima pospješuje razvoj ranih čvrstoća. No, ukoliko se cementu doda 3% ubrzivača konačna čvrstoća bit će manja od čvrstoće čistog cementa. Dodatak 1- 2% uzrokovat će njeno povećanje. Ubrzanom razvoju čvrstoće također pogoduju i niske temperature. Konačna čvrstoća ovisit će o koncentraciji dodanog CaCl_2 , temperaturi, načinu miješanja i v/c omjeru.

Kalcijev klorid uzrokuje znatno kraće početno i konačno vrijeme vezanja betona što je pogodno za njegovu uporabu na nižim temperaturama. Vrijeme vezanja bit će kraće dodatkom veće količine CaCl_2 . Međutim, dodatak od 4- 5% može uzrokovati trenutno vezanje [4,6].

Unutar cementa ili morta doći će do povećanog skupljanja sušenjem. Međutim, ovo svojstvo može biti previše izraženo stoga se kalcijev klorid dozira uz dodatno sredstvo koje kompenzira njegovo djelovanje, kao što je natrijev sulfat. Dodatak CaCl_2 također utječe na ubrzano izdvajanje veće količine vode. To se može pripisati povećanju viskoznosti i gustoće sustava, ili jednostavno ubrzanju hidrataciji prilikom koje se troši voda. Uporaba kalcijeva klorida kao ubrzivača također će pospješiti njegovu otpornost na abraziju i mraz, no smanjit će otpornost na djelovanje sulfata [4,6].

2.1.3.4 Korozijsko djelovanje kloridnih ubrzivača

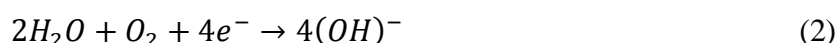
Korozija je elektrokemijski proces do kojeg dolazi kada se dva metala nađu u istom elektrolitu pri čemu dolazi do pojave razlike potencijala. Posljedično tome metali će se ponašati jedan u odnosu na drugog kao anoda i katoda te će započeti gibanje elektrona od jedne ka drugoj. Na anodi će doći do oksidacije materijala i njegovog trošenja. Čelične konstrukcije unutar betona mogu korodirati ukoliko je u njihovoj okolini prisutna vlaga, kisik ili druge agresivne primjese. Iz tog razloga korozija čelično armiranih betonskih konstrukcija i dalje predstavlja veliki problem za njihovu primjenu [7].

Korozija čelika odvija se prema sljedećim reakcijama [5]:

- Oksidacijom željeza na anodi



- Redukcijom kisika na katodi



U otopini dolazi do reakcije između željeznih i hidroksidnih iona pri čemu nastaju korozijski produkti. Nastankom korozijskih produkata dolazi do naprezanja unutar betona što rezultira nastankom lokalnih oštećenja, odnosno pukotina čime se omogućava ulazak štetnih tvari.

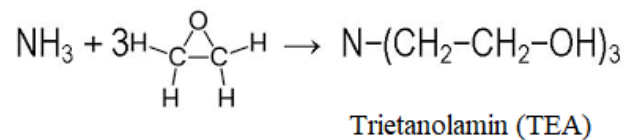
U alkalnom mediju neće doći do korozije jer dolazi do stvaranja metalnih oksida koji stvaraju pasivni sloj na površini i na taj način pružaju zaštitu metala. No ukoliko se pH vrijednost u betonu smanji ispod 10, doći će do razaranja zaštitnog sloja i time će korozija biti ubrzana. Do pada pH vrijednosti može doći zbog pristupa kisika, klorida i hidroksidnih iona prema površini metala. Kloridi se u cement mogu unijeti u obliku aditiva, kao sredstva protiv smrzavanja, gradnjom objekata u moru ili njegovoj blizini, ugradnjom u agresivno tlo i sl. Zbog potencijalne opasnosti od korozije armiranog betona u vlažnim uvjetima, uporaba i doziranje kalcijevog klorida vrlo je ograničeno. Jedan od načina da se korozija suzbije ili svede na minimum je dodatak inhibitora korozije. No vrlo je važno da se pri tom ne utječe na fizikalna i kemijska svojstva cementa [4].

2.1.4 Nekloridni ubrzivači

Zbog potencijalnog negativnog učinka kalcijevog klorida na armirani beton i dalje se nastoji koristiti njegova adekvatna zamjena sa zadovoljavajućim djelovanjem. Ova vrsta ubrzivača ne ubrzava značajno obradljivost i procese stvrdnjavanja, no uglavnom pogodno utječu na razvoj ranih čvrstoća te konačnu čvrstoću. Kao nekloridni ubrzivači koriste se razne anorganske i organske tvari poput sulfata, aluminata, nitrata, formijata, tiocijanata, trietanolamin i sl [5].

2.1.4.1 Trietanolamin (TEA)

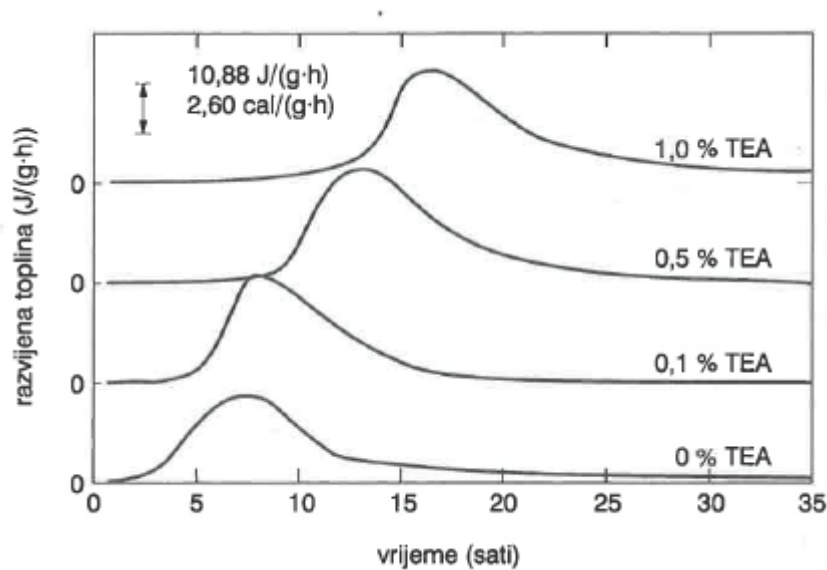
TEA pripada u grupu tercijarnih amina koji se dobiva reakcijom amonijaka i epoksietana [8].



Slika 3: Reakcija dobivanja trietanolamina (TEA) [8]

Ova vrsta ubrzivača upotrebljava se u kombinaciji s drugim aditivima jer njegovo samostalno korištenje može imati loš utjecaj na konačne čvrstoće cementa. Uz to, ovisno o njegovom doziranju može se ponašati kao ubrzivač ili kao usporivač. Dodatkom od 0,1- 0,5% TEA pospješuje nastanak aluminatnih hidrata, odnosno povećava brzinu hidratacije C₃A. Međutim, pri većim doziranjima djeluje kao usporivač hidratacije C₃S faze. Posljedica toga je smanjenje konačne čvrstoće cementnog kompozita.

U hidrataciji C₃S faze uz dodatak TEA-a dolazi do usporavanja inicijalne hidratacije, ali nakon indukcijskog perioda dolazi do ubrzavanja. Dodatak TEA-a također uzrokuje nastajanje C-S-H produkata s većom specifičnom površinom. Na Slici 4 je prikaza usporedba u količini oslobođene topline hidratacije s obzirom na količinu doziranog trietanolamina [4].



Slika 4: Usporedba kalorimetrijskih krivulja hidratacije Portland cementa ovisno o količini dodatog trietanolamina [5]

Dodatak TEA Portland cementu može utjecati i na C_3A fazu na način na ubrzava reakciju između aluminata i gipsa. Nadalje, u nekim istraživanjima je dokazano i ubrzavanje formiranja etringita te njegove pretvorbe u monosulfat, što je vrlo korisno za hidrataciju cementa s visokim udjelom troske. Ubrzano formiranje etringita može biti razlog brzog vezanja. Zapaženo je također i ubrzano formiranje heksagonskih aluminat hidrata te njihova pretvorba u kubične oblike.

Trietanolamin u cementnom kompozitu uzrokuje povećanje skupljanja sušenjem i pužanja. Koristi se kao ubrzivač za bušotinske cemente [4,6].

2.1.4.2 Kalcijev formijat

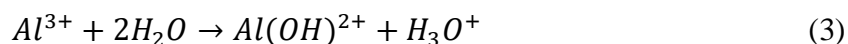
Kalcijev formijat jedan je od nekloridnih ubrzivača koji se koristi kao zamjena za kalcijev klorid. Iako nije efektivan kao kalcijev klorid, kalcijev formijat pruža razvoj rane i konačne čvrstoće. Njegovo djelovanje vrlo je slično, ali je potrebno koristiti puno veće doze što rezultira njegovom slabom topljivošću u vodi. Kako bi se pospješila topljivost i njegovo djelovanje često se miješa s drugim tekućim komponentama kao što je natrijev nitrat.

Djelovanje kalcijevog formijata temelji se na brznoj difuziji formijatnih skupina te njihovoj mogućnosti da prodiru kroz sloj nastalih hidrata na površini C_3S . Posljedično tome dolazi do ubrzanog taloženja $Ca(OH)_2$ [4,5].

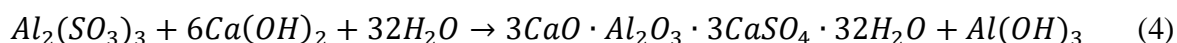
2.1.5 Nealkalni ubrzivači

Kako bi se pospješila učinkovitost mlaznog betona, prilikom njegovog apliciranja u današnje se vrijeme koriste dvije vrste ubrzivača. Prvom tipu ubrzivača pripadaju natrijev silikat ili natrijev aluminat. Zbog velikog sadržaja alkalija, zbog čega mu pH vrijednost doseže preko 11, nazivaju se alkalnim ubrzivačima. Iako se njihovom primjenom postižu znatno kraća vremena vezanja i očvršćivanja, utvrđeno je kako dovode do smanjenja čvrstoće cementnog kamena nakon 28 dana. Izdržljivost i vodootpornost cementa ojačanog natrijevim silikatom također je narušena. Zbog spomenutog velikog sadržaja alkalija njihova primjena štetna je za kožu i oči. Dodatak ovih ubrzivača može uzrokovati neželjenu reakciju agregata i alkalnih iona unutar betona što rezultira stvaranjem naprezanja i nastankom pukotina [9].

Nealkalni ubrzivači su tvari koje se, uz alkalijske ubrzivače koriste kao dodatak mlaznim betonima u svrhu ubrzanja procesa hidratacije i razvoja rane čvrstoće. Glavne komponente ove vrste ubrzivača su aluminijev sulfat i aluminijev hidroksid, no njihov detaljniji kemijski sastav nije poznat i vrlo malo informacija se zna. Dodaci koji sadrže velike količine aluminijevih soli i kompleksa kiseli su (pH= 2- 3) zbog hidrolize uzrokovane Al^{3+} ionima, što se predočuje jednadžbom:



Aluminijev sulfat jeftini je sastojak vrlo visoke topljivosti. Pri velikom doziranju uzrokuje trenutno vezanje cementa. Istraživan je mehanizam njegovog djelovanja u kojem je utvrđena reakcija s vapnom te nastanak etringita i aluminijevog hidroksida prema jednadžbi [10]:

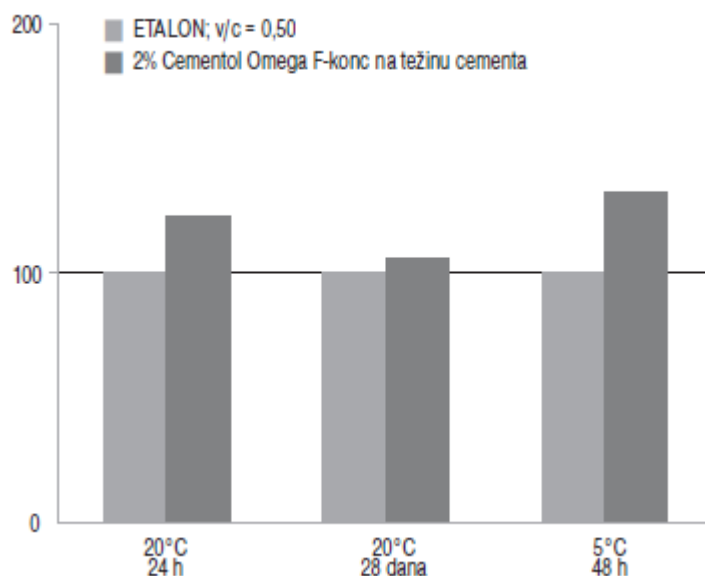


Ova vrsta ubrzivača dodaje se uz različite amine kako bi se pospješila njihova učinkovitost. Ustanovljeno je kako dodatak kombinacije drugih aditiva poput polietilenoksida (PEO) i polinaftalen- sulfonata (BNS) drastično povećavaju viskoznost nealkalnih ubrzivača. Posljednično tome, u usporedbi s alkalnim ubrzivačima uzrokuju manji pad u čvrstoći cementa nakon 28 dana i relativno dulje vrijeme vezanja, što pospješuje produktivost betona. Međutim, potencijalni su uzročnici korozije pa ih je iz tog razloga potrebno skladištiti u spremnicima od nehrđajućeg čelika ili plastike. Koriste se u situacijama kada je potrebno postići vrlo brzo očvršćivanje i postizanje ranih čvrstoća, na primjer pri betoniranju tunela nakon iskopina u nestabilnom tlu [11, 12].

2.1.5.1 *Cementol® Omega F- conc*

Za izradu ovog rada odabran je komercijalno dostupan nealkalni ubrzivač pod nazivom *Cementol® Omega F- conc*. Njegovim dodatkom ubrzava se hidratacija mineralnih faza unutar cementa, a ujedno dolazi i do plastificiranja cementne paste. To znači da se mogu pripremiti betonske mješavine s manjom količinom vode, a da se pri tom ne promijeni obradljivost. Posljedično tome beton je vodootporniji i ima veće krajnje čvrstoće. Smanjenjem vode smanjuje se i v/c omjer čime se ubrzava proces očvršćivanja. Dakle, ova vrsta ubrzivača ima učinak superplastifikatora što znači da ga nije potrebno miješati s drugim aditivima.

Zbog mogućnosti ubrzavanja procesa očvršćivanja betona ovaj ubrzivač se koristi pri izradi prefabriciranih betonskih elemenata. Dozira ga se u udjelima od 1- 2% u odnosu na masu cementa, ovisno o uvjetima rada i željenim učincima. Primjenjuje se kod betoniranja pri niskim temperaturama uz uvjet da se ugrađivanje betonske mase vrši pri temperaturi većoj od 5 °C. Proces ugradnje betona uz dodatak *Cementol® Omega F- conc* ubrzivača znatno je brži, a njegova uporaba ekonomski opravdana zbog uštede energije kod isparavanja [13].



Slika 5: Usporedba ovisnosti razvoja čvrstoće na tlak o vremenu i temperaturi za čisti Portland cement i Portland cement s dodatkom *Cementol® Omega F- conc* ubrzivača [13]

2.2 SUPERPLASTIFIKATORI

Plastifikatori su površinski aktivne tvari koje se prilikom miješanja sa cementom i vodom adsorbiraju na površinu njegovih čestica i daju im negativan naboj. Zbog negativnog naboja na površini dolazi do stvaranja sloja orijentiranih molekula vode što uzrokuje razdvajanje i bolju pokretljivost čestica. Posljedično tome dolazi do bolje disperzije cementa u cementnoj pasti te smanjenja potrebne količine vode za 10- 15%. Dodatak plastifikatora mješavini vode i cementa uzrokuje smanjenje površinske napetosti tekuće faze, što može poslužiti kao mjera njegove djelotvornosti [14].

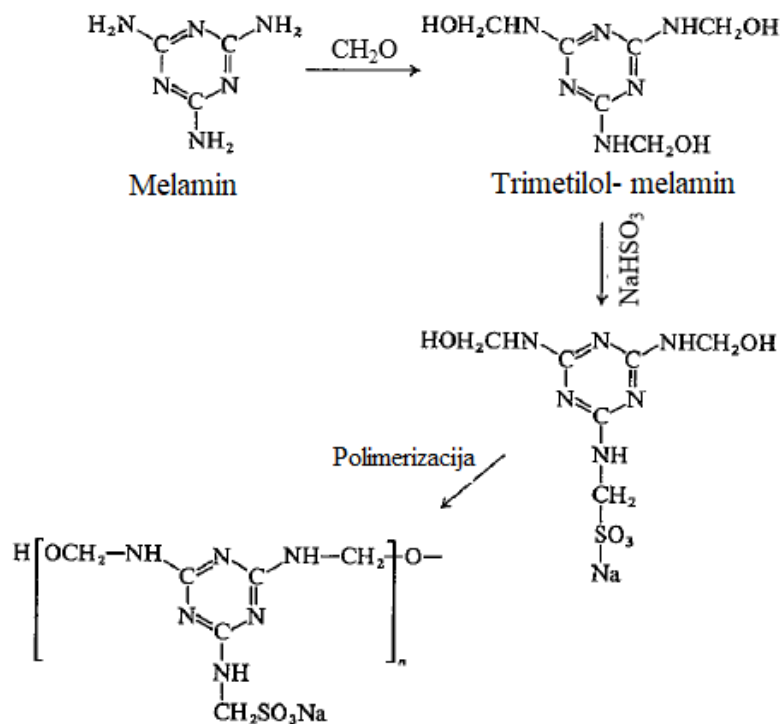
Superplastifikatori se prema europskoj normi HRN EN 934-5:2008 definiraju kao: „Superplastifikator je dodatak koji omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini a da se ne promijeni njezina obradljivost, ili koji omogućuje veliko poboljšanje obradljivosti a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini, ili koji istodobno izaziva oba učinka“. U usporedbi s plastifikatorom, djelotvornost superplastifikatora je veća budući da uzrokuje smanjenje potrebne vode za 20 do 35%. Njegovo doziranje se obično provodi u većim količinama bez da pritom dolazi do usporavanja vezanja. Superplastifikatori se koriste u svrhu poboljšanja obradljivosti ili smanjenja vodocementnog faktora v/c u nekom cementnom sustavu [5,6].

2.2.1 Podjela superplastifikatora

Obično se superplastifikatori dijele prema kemijskom sastavu na 4 grupe:

- sulfonirani melamin- formaldehidni kondenzati (SMF)
- sulfonirani naftalen- formaldehidni kondenzati (SNF)
- modificirani lignosulfonati (MLS)
- ostali (npr. esteri sulfonskih kiselina) [15]

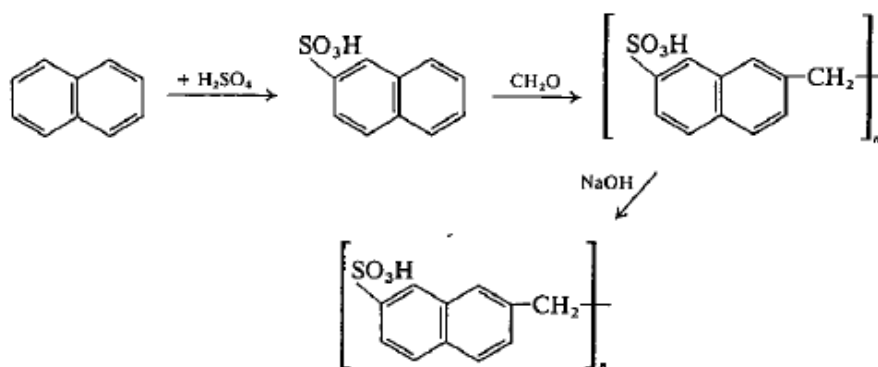
Na Slici 6 je prikazana kemijska jednadžba dobivanja sulfoniranog melamin-formaldehida [6].



Slika 6: Princip dobivanja sulfoniranog melamin- formaldehida [6]

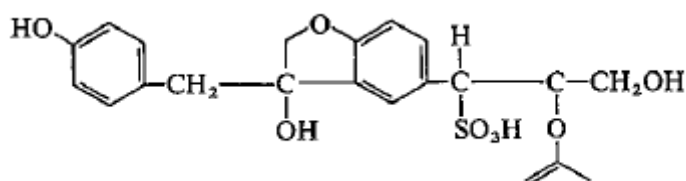
Osnovna građevna jedinica sulfoniranog melamin- formaldehida je heterociklički triazinski prsten preveden u triamino derivat, odnosno melamin. Zatim se provodi sulfonacija i kondenzacija melamina s formaldehidom. Molekulska masa SMF ovisi o duljini reakcije polimerizacije, a u prosjeku ona iznosi 30 000. Ova vrsta superplastifikatora može se koristiti zasebno ili u kombinaciji s sulfoniranim naftalen- formaldehidom [5,6].

Sulfonirani naftalen- formaldehid dobiva se sulfonacijom naftalena pomoću sumporne kiseline pri čemu nastaje β- sulfonat. Zatim se provodi reakcija sa formaldehidom koja vodi do polimerizacije pri čemu nastaje krajnji produkt. Suvišak sumporne kiseline neutralizira se pomoću natrijeva hidroksida. Nastali natrijev sulfat se odstranjuje iz sustava taloženjem pomoću vapna. U procesu dobivanja SNF nastoji se dobiti produkt većih molekulskih masa (više od 10 monomera) jer su manje molekule manje djelotvornije i uzrokuju uvlačenje zraka za vrijeme pripreme svježje betonske mješavine. Shema dobivanja SNF prikazana je na Slici 7.



Slika 7: Princip dobivanja sulfoniranog naftalen- formaldehida [6]

Molekula fenil- propana supstituirana s metoksi, karbonilnim, hidroksidnim i sulfonskim skupinama čini osnovnu građevnu jedinicu lignosulfonata. Njegova molekulska masa kreće se od 300 do 100 000. Cijena MLS-a relativno je niska budući da se sirovina za njegovu proizvodnju dobiva kao nusprodukt u proizvodnji celuloze. No, prije same proizvodnje MLS-a sirovinu je potrebno obraditi jer može sadržavati neželjene komponente koje bi mogle narušiti svojstva betona ili morta. U usporedbi s melamin- sulfonatom i naftalen- sulfonatom, djelotvornost lignosulfonata je veća. Međutim, preporuča se korištenje formaldehidnih kondenzata zbog njihovog definiranog kemijskog sastava što omogućuje lakše kontroliranje i postizanje željenog efekta [5,6].



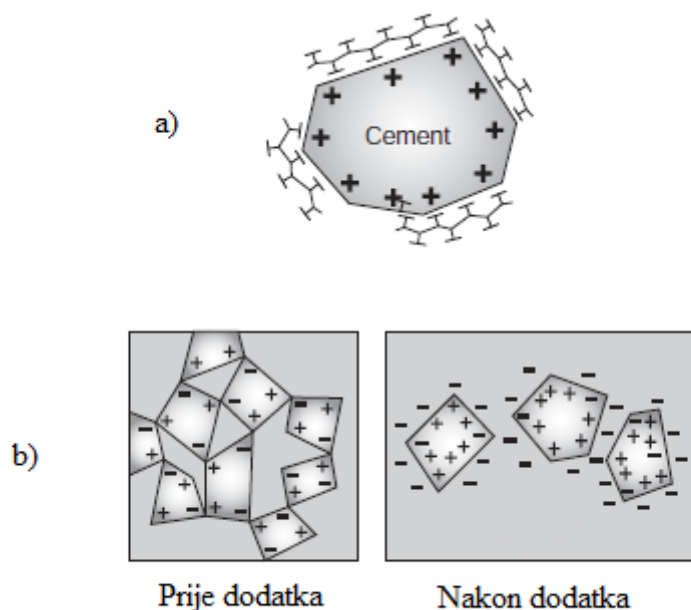
Slika 8: Prikaz molekule modificiranog lignosulfonata [6]

2.2.2 Mehanizam djelovanja superplastifikatora

Svježa cementna pasta, odnosno mješavina cementa i vode može se promatrati kao tipični koloidni sustav gdje su čestice cementa disperzne faze, a voda disperzno sredstvo. Čestice cementa u vodenom mediju teže aglomeraciji uzrokovanoj elektrostatskim i površinskim privlačnim silama. Tako nastali aglomerati u svojoj strukturi vežu vodu koja više neće uzrokovati hidrataciju niti pospješiti fluidnost, odnosno obradljivost sustava. Međutim, ukoliko su u sustavu prisutni ioni suprotnog naboja, zbog afiniteta nabijenih iona iz otopine prema površini čestice cementa doći će do stvaranja sloja suprotnog naboja na površini koloidne čestice. Površina čestica cementa najčešće je pozitivnog, a ioni negativnog naboja što česticu čini neutralnom i stabilnom.

Sloj suprotnih naboja koji okružuje jezgru sastoji se od dva dijela; unutarnjeg (Sternovog) sloja u kojem su privlačenja među nabojima jaka te vanjski (difuzni) u kojem su privlačenja slabija. Unutar difuznog sloja nalazi se granica unutar koje su interakcije između iona i čestice cementa i dalje dovoljno jake da održavaju ukupnu stabilnost koloidne čestice. Na toj granici javlja se potencijal koji se naziva elektrokinetičkim ili zeta potencijalom. Može se definirati kao razlika potencijala dvaju koloida usred njihovog relativnog gibanja. Ukoliko je vrijednost zeta potencijala od 0 do ± 5 mV, koloidna čestica smatra se gotovo neutralnom što uzrokuje težnju ka flokulaciji i taloženju. No, ako njegova vrijednost iznosi ± 30 mV koloidne čestice mogu se smatrati stabilnima i neće doći do flokulacije [16].

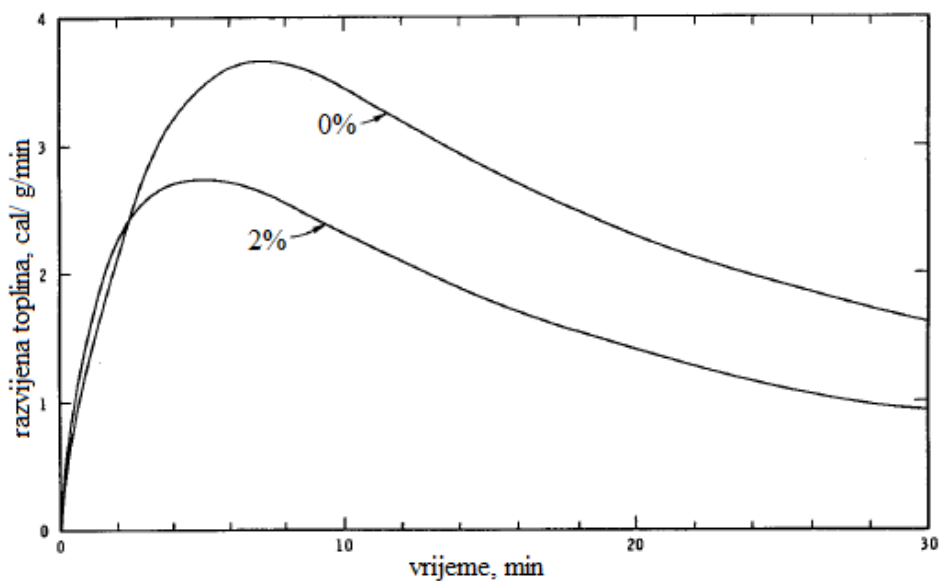
Molekule superplastifikatora sastoje se od anionske, hidrofilne grupe te dugog, polarnog ugljikovodičnog lanca. U kontaktu sa cementom i vodom dolazi do adsorpcije dugolančanih molekula superplastifikatora na površini cementa. Njihova adsorpcija uzrokovat će stvaranje električnog dvosloja na površini pri čemu će čestice cementa poprimiti negativan naboj i međusobno se odbijati. Zahvaljujući dugačkim lancima superplastifikatora između dvije čestice cementa doći će i do pojave steričkih smetnji. Sve to uzrokovat će disperziju čestica cementa čime će se spriječiti njihova flokulacija i zarobljavanje vode u pore, što će rezultirati smanjenjem ukupne potrebne količine vode [5,6].



Slika 9: a) shema adhezije superplastifikatora na česticu cementa, b) prikaz disperzije čestica cementa prije i nakon dodatka superplastifikatora [1]

2.2.3 Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju Portland cementa

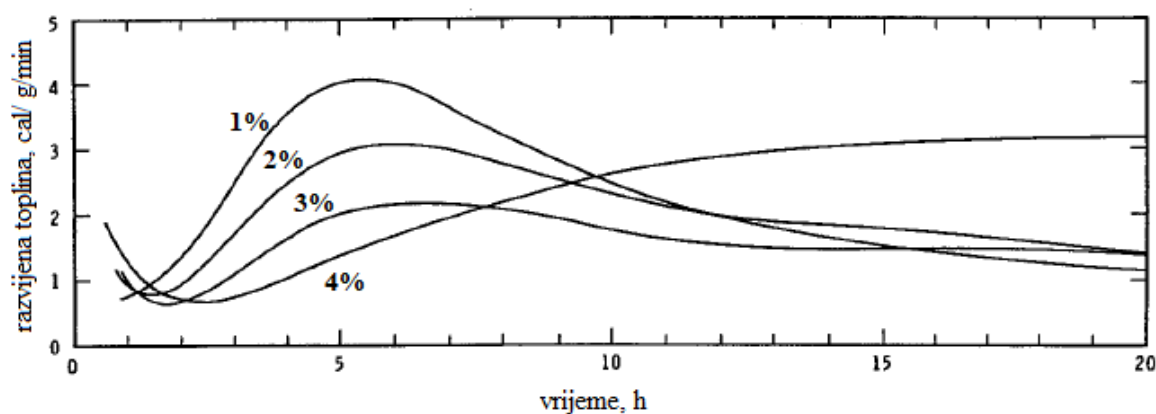
Brzina hidratacije pojedinih faza Portland cementa mijenja se uporabom superplastifikatora. Njihov utjecaj ovisi o dodanoj količini, molekularnoj masi, v/c omjeru, vrsti kationa, vrsti sulfata, udjelima C_3A faze i gipsa te o temperaturi. Dokazano je kako dodatak SMF i SNF usporava hidrataciju aluminatne faze. Na Slici 10 je prikazana usporedba kalorimetrijskih krivulja za uzroke sa i bez dodatka SMF. Na krivulji uzorka bez superplastifikatora vidljiv je nagli porast oslobođene topline već nakon 8- 9 min. Na krivulji uzorka sa dodatkom može se uočiti maksimum pri nižim vrijednostima [4,6].



Slika 10: Usporedba kalorimetrijskih krivulja hidratacije čistog Portland cementa i Portland cementa s dodatkom superplastifikatora [6]

Uočeno je kako dodatak superplastifikatora također usporava konverziju etringita u monosulfoaluminat, što se može objasniti adsorpcijom superplastifikatora na površinu hidratiranog C₃A.

U Portland cementu također dolazi i do usporavanja rane hidratacije alitne faze. Ova tvrdnja je dokazana kalorimetrijskim ispitivanjima gdje se može primijetiti znatno manja količina oslobođene topline te duži indukcijski period (Slika 11).



Slika 11: Usporedba kalorimetrijskih krivulja hidratacije Portland cementa s obzirom na količinu dodanog superplastifikatora [6]

Utvrđen je i niži C/S omjer te kompaktnija struktura u produktima hidratacije 28 dana nakon zamiješavanja sa superplastifikatorom tipa SMF. Također dolazi do promjene veličine kristala $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [5,6].

2.2.4 Utjecaj superplastifikatora na svojstva Portland cementa

Superplastifikatori imaju mogućnost smanjenja potrebne količine vode do čak 30%. Količina smanjene vode ovisit će o količini superplastifikatora, početnoj konzistenciji i svojstvima cementnog veziva. Za određeni sastav cementne mješavine postoji određena granična količina superplastifikatora preko koje nije moguća daljnja redukcija vode [5].

Prilikom miješanja cementa dolazi do „zarobljavanja“ određene količine zraka u pasti koji se prilikom stvrdnjavanja istiskuje van, pri čemu u sustavu zaostaje odprilike 1,5% zraka. Dodatkom superplastifikatora količina zraka istisnutog iz sustava bit će manja. Veća količina zaostalog zraka unutar cementne paste uzrokovat će pad gustoće što će se reflektirati na svojstva očvrsllog cementa.

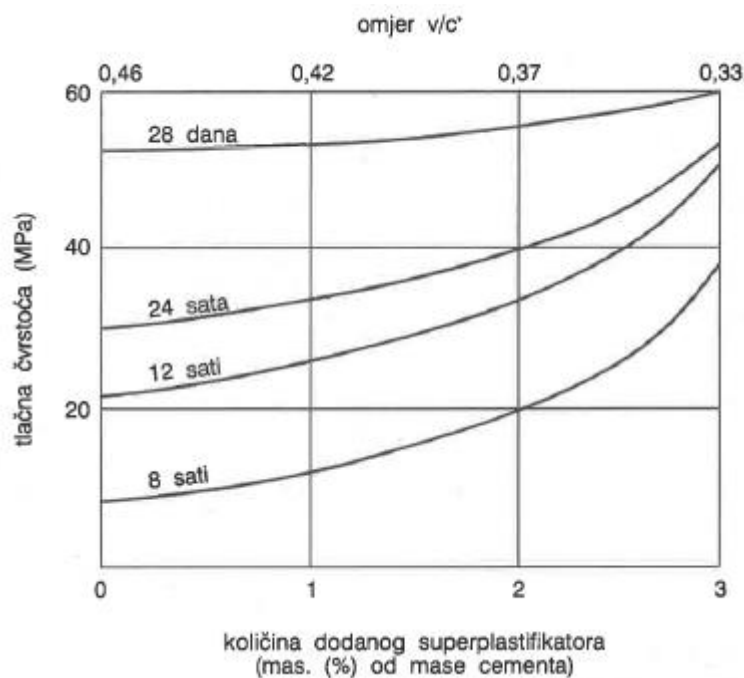
Lakoća deformiranja cementne paste uzrokovanog djelovanjem neke sile definira se kao obradljivost. Obradljivost je mjera prikladnosti uporabe betona za određenu mu namjenu. U čistom Portland cementu postupak miješanja i pripreme cementne paste, kao i sami proces hidratacije dovest će do njenog postepenog smanjenja. Način na koji će određeni superplastifikator djelovati na ovo svojstvo ovisit će o vremenu njegovog doziranja. Istraživanja su pokazala kako dodatak superplastifikatora cementnoj masi prilikom miješanja održava njenu obradljivost. Suprotno tome, cementni kompozit kojem je superplastifikator dodan naknadno ponašat će se kao čisti Portland cement. Međutim, obradljivost cementa može se povratiti naknadnim dodatkom vode, a da se pri tome minimalno utječe na kvalitetu, odnosno čvrstoću cementa. Korištenjem superplastifikatora potrebno je dodati 20% manje vode za postizanje naknadne obradljivosti u usporedbi s čistim Portland cementom [6].

Utjecaj superplastifikatora na vrijeme vezanja ovisi o brojim faktorima kao što su vrsta superplastifikatora, njihova svrha i vrsta cementa. Ukoliko se želi postići bolja obradljivost za proces vezanja trebat će više vremena, u prosjeku 2 sata više od cementa bez dodatka. Ukoliko se želi smanjiti vodocementni faktor v/c vrijeme vezanja neće se promijeniti.

Stabilnost cementne mješavine određuje se prema njenoj koheziji, odnosno stupnju homogenosti za vrijeme naprezanja uzrokovanog nekom vanjskom silom. Pri manjoj koheziji, zbog razlika u gustoći dolazi do odvajanja pojedinih komponenta u mješavini pri čemu nastaje

slojevita struktura. Rezultati brojnih istraživanja pokazali su kako uporaba superplastifikatora pospješuje koheziju, a samim time i stabilnost cementnog kompozita. Stabilnost također određuje i tzv. „bleeding“, odnosno pojava vode na površini svježe mješavine. „Bleeding“ se može pojaviti zasebno ili kao vrsta segregacije. Ova pojava u cementnom je kompozitu nepoželjna jer takvo što može uzrokovati nehomogenu i slabu strukturu. Dodatak superplastifikatora cementu neće pospješiti pojavu „bleeding-a“ [6].

Upotreba superplastifikatora u svrhu smanjenja v/c omjera rezultirat će manjom poroznosti materijala, što znači manjom propusnošću i povećanjem tlačne čvrstoće.



Slika 12: Grafički prikaz ovisnosti čvrstoće na tlak Portland cementa o količini dodanog superplastifikatora [5]

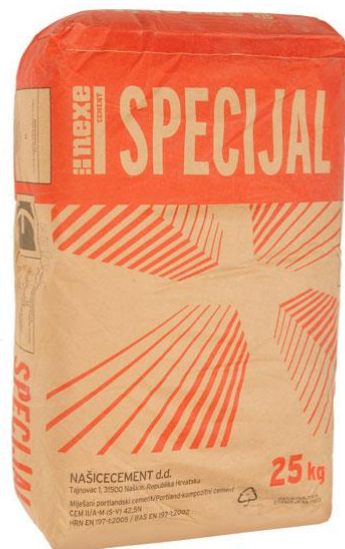
Dodatak superplastifikatora neće utjecati na druga mehanička svojstva poput skupljanja, puzanja i modula elastičnosti. Gušća, odnosno kompaktnija struktura uzrokovat će bolju otpornost na agresivno djelovanje sulfata.

Superplastifikator će u cementu uzrokovati smanjenje propusnosti, što bi trebalo rezultirati boljom otpornošću materijala na mraz. Međutim, pokazalo se kako dolazi do smanjenja otpornosti budući da prisutnost superplastifikatora povećava količinu uklopljenog zraka. Daljnja istraživanja trebala bi biti usmjerena u tom pravcu [5].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu istraženo je djelovanje komercijalno dostupnog ubrzivača pod nazivom *Cementol® Omega F- conc* na brzinu vezanja i očvršćivanja Portland cementa. Za ispitivani ubrzivač se navodi da djeluje i kao superplastifikator, pa je ispitan i sadržaj smanjenja vode.

Ispitivanja su provedena na Portland cementu SPECIJAL, CEM II/ A-M (S-V) 42,5N, tvrtke NAŠICECEMENT d.d. Ova vrsta cementa koristi se za pripremu betona i mortova pri gradnji armiranih i nearmiranih betonskih konstrukcija kao što su tuneli, mostovi i vijadukti. Cement sadrži minimalno 80% Portlandskog cementnog klinkera, te kombinaciju zgre visoke peći (S) i silicijskog letećeg pepela (V) u udjelu do 20%. Prema dostupnoj tehničkoj dokumentaciji početak vezana ispitivanog cementa započinje nakon 190 min. Izmjerene tlačne čvrstoće nakon 2 i 28 dana iznose 23, odnosno 55 MPa. Udio sumorovog (VI) oksida je 3,3%, dok je udio klorida svega 0,007%. Sve ispitivane karakteristike podliježu zahtjevima norme HRN EN 197-1:2012 [17].



Slika 13: Korišteni Portland cement [17]

Cementol® Omega F- conc je tekućina smeđe boje gustoće $1,29 \pm 0,03 \text{ kg/ dm}^3$. pH ovog ubrzivača iznosi $6,5 \pm 1$, a zbog niskog udjela alkalija ($< 13\%$) smatra se nealkalnim ubrzivačem. U svom sastavu ne sadrži kloride, pa je isključeno njegovo korozijsko djelovanje. Doziranje se provodi ovisno o uvjetima rada i željenim učincima. Preporuča se dodatak od 1-2% na masu cementa. Svojstva ubrzivača sukladna su s normom HR EN 934-2 [18].



Slika 14: Nealkalni ubrzivač

3.1 MJERENJA

3.1.1 Određivanje standardne konzistencije

Standardna konzistencija je količina vode potrebna za hidrataciju cementa. Standardna konzistencija određuje se pomoću Vicat- ovog aparata (Slika 15).



Slika 15: Vicat- ov aparat za određivanje standardne konzistencije

Cement i voda se miješaju miješalicom koja odgovara ASTM standardu C 804-75 (Slika 16). Miješanje se provodi pri manjoj brzini (150 ± 5 okretaja/ min), a potom pri većoj (285 ± 5 okretaja/ min). Zatim se na staklenu podlogu (prethodno premazanu uljem) postavlja konusni prsten koji se puni homogeniziranom cementnom pastom. Pokretna sonda s valjkom se uz pridržavanje spušta do gornje površine cementne paste i pusti da slobodno pada. Ako se valjak zaustavi na 5-7 mm iznad staklene podloge, postignuta je dobra standardna konzistencija ispitivane cementne paste. Mjerenje se provodi više puta [18].



Slika 16: Mehanička miješalica

Početak vezanja smatra se trenutak kada se igla, prolazeći kroz cementnu pastu zaustavi na visini 3-5 mm iznad staklene podloge. Vrijeme vezanja određuje se također Vicatovim aparatom ali se pri tome ne koristi standardni valjak već standardna igla i uteg. (Slika 17).



Slika 17: Vicat-ov aparat za određivanje vremena vezanja

3.1.2 Priprema uzoraka za određivanje čvrstoće na tlak

Uzorci za ispitivanje se miješaju u laboratorijskoj miješalici i stavljaju u kalupe kako bi dobili prizme za ispitivanje čvrstoće. Trodijelni čelični kalup za prizme dimenzija 160×40×40 mm premaže se tankim slojem ulja i puni pripremljenom cementnom pastom i stavlja na vibracijski stol. Na vibracijskom stolu cementna pasta se jednoliko raspoređuje unutar kalupa te se pritom oslobađa zaostali zrak unutar mase. Nakon vibriranja, kalup se stavlja na ravnu površinu te se odstrani višak paste .

Kalup s oblikovanim prizmama se ostavlja 24 sata na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata prizme se vade iz kalupa i stavljaju u posude s vodom gdje se čuvaju za daljnja ispitivanja. Čvrstoće na tlak ispituju se nakon 3, 7 i 28 dana hidratacije pomoću hidrauličke preše (Slika 18). Tlačna čvrstoća računa se prema izrazu:

$$\sigma = F/A \quad (5)$$

σ / MPa- tlačna čvrstoća, F / N- sila loma A / mm²- površina djelovanja sile



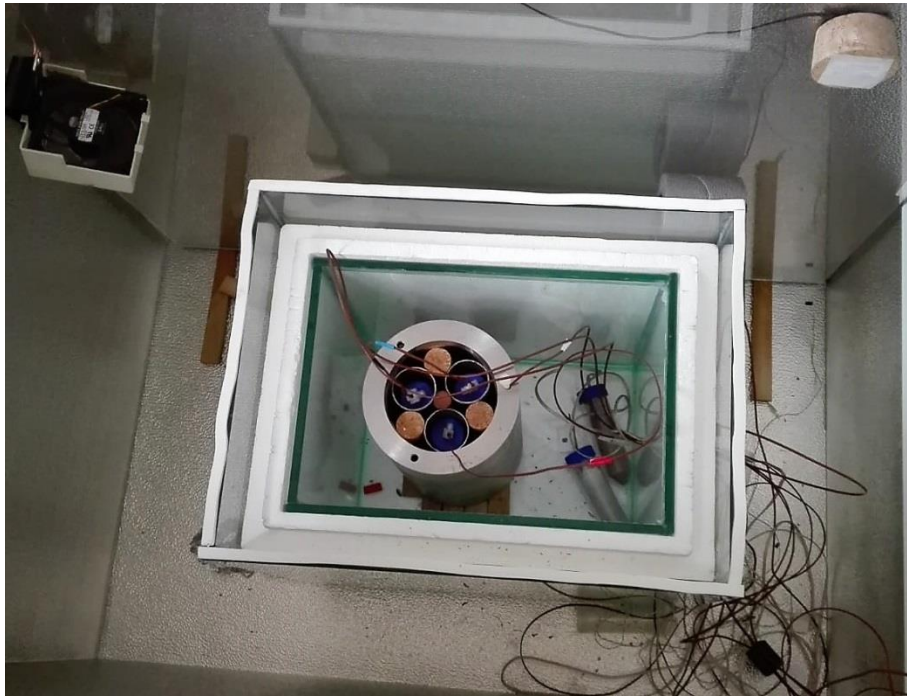
Slika 18: Hidraulička preša

3.1.3 Kalorimetrijsko određivanje topline hidratacije

Proces hidratacije cementa je egzotermni proces, a količina oslobođene topline može dati uvid u tijek hidratacije. Kalorimetrija je jedna od najstarijih metoda fizikalne kemije pomoću koje je moguće pratiti toplinske efekte unutar nekog sustava. Kalorimetrijom se mjeri količina energije koja se unutar sustava oslobodi ili apsorbira zbog kemijskih ili fizikalnih procesa.

Adijabatska kalorimetrija zasniva se na mjerenju promjene temperature unutar sustava uzrokovane oslobođenjem toplinske energije. Prilikom mjerenja određuje se isključivo promjena temperature uzrokovana reakcijom, dok se popratne promjene uzrokovane izmjenom topline između kalorimetra i okoline nastoje svesti na minimum. Kako bi se izmjena topline s okolinom smanjila, kalorimetar je potrebno izolirati materijalom s niskim koeficijentom toplinske provodnosti.

Ovaj konstruirani laboratorijski kalorimetar čini zamrzivač unutar kojeg se nalazi staklena posuda obložena stiroporom. Unutar staklene posude nalazi se metalni cilindar sa tri mjerna mjesta, odnosno metalne cijevi predviđene za postavljanje ispitnih kiveta (Slika 19). Uz stijenku zamrzivača nalazi se senzor za mjerenje temperature povezan sa termostatom. Kako bi se postigla jednolična temperatura zraka, unutar zamrzivača su postavljena dva mala ventilatora.



Slika 19: Laboratorijski kalorimetar

Prije početka mjerenja sve potrebne sirovine ostavljaju se u zamrzivaču 24 sata da postignu radnu temperaturu kako bi se izbjegli neželjeni gubici topline. Unutar samih uzoraka u središtu smjese umetnuti su termoparovi K- tipa koji su dobro izolirani izolacijskom vrpcom te učvršćeni na poklopac kivete. Miješanje uzoraka izvedeno je mehanički (ručno) uz pomoć metalne cijevi odgovarajućeg promjera umetnute u kivetu. Termoparovi su spojeni na uređaj za prikupljanje podataka (Datalogger TC-08) koji je također smješten u škrinju. Osjetilo termopara smješteno je u plašt metalnog cilindra dok je uređaj za prikupljanje podataka spojen na prijenosno računalo preko kojeg su zabilježene promjene.

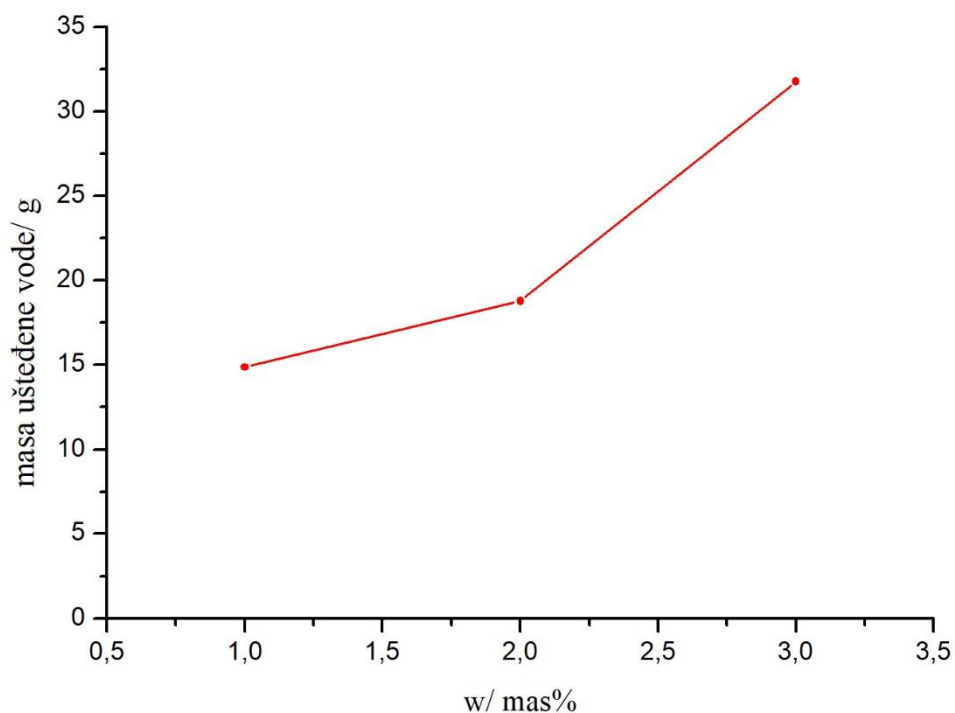
4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ODREĐIVANJE STANDARDNE KONZISTENCIJE

Određena je standardna konzistencija čistog Portland cementa i Portland cementa sa 1%, 2% i 3% masenih udjela nealkalnog ubrzivača *Cementol® Omega F- conc.* Primijećeno je da se dodatkom ovog aditiva smanjuje potrebna količina vode za postizanje iste obradljivosti, te je izmjerena ušteda vode pri dodatku 1%, 2% i 3% aditiva na masu cementa. Rezultati mjerenja prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1: Ovisnost mase uštedene vode o masenom udjelu ubrzivača

<i>m (cement)/ g</i>	<i>w (CEMENTOL)/ %</i>	<i>m (CEMENTOL)/ g</i>	<i>m (H₂O)/ g</i>	<i>m (uštedene H₂O)/ g</i>
400,0	0,00	0,00	120,00	0,00
400,0	1,00	4,00	105,12	14,88
400,0	2,00	8,00	101,25	18,78
400,0	3,00	12,00	88,23	31,77



Slika 20: Ovisnost mase uštedene količine vode o masenom udjelu ubrzivača

Iz podataka prikazanih u Tablici 1 i Slici 20 vidljivo je smanjenje potrebne količine vode za postizanje standardne konzistencije paste sa porastom količine ubrzivača. Smanjenje potrebne količine vode uzrokovano dodatkom ispitivanog ubrzivača potvrđuje da ovaj aditiv djeluje i kao superplastifikator.

4.2 ODREĐIVANJE VREMENA POČETKA VEZANJA

Određeno je vrijeme početka vezanja za čisti Portland cement i vrijeme početka vezanja sa 2% masenih udjela ubrzivača *Cementol® Omega F- conc.* Rezultati prikazani u Tablici 2 pokazuju da ispitivani aditiv sa masenim udjelom od 2% ne djeluje na ubrzanje vezanja cementne paste.

Tablica 2: Usporedba vremena početka vezanja čistog Portland cementa i Portland cementa uz dodatak ubrzivača

w (CEMENTOL)/ %	vrijeme početka vezanja
0,00	2 h 43 min
2,00	2 h 45 min

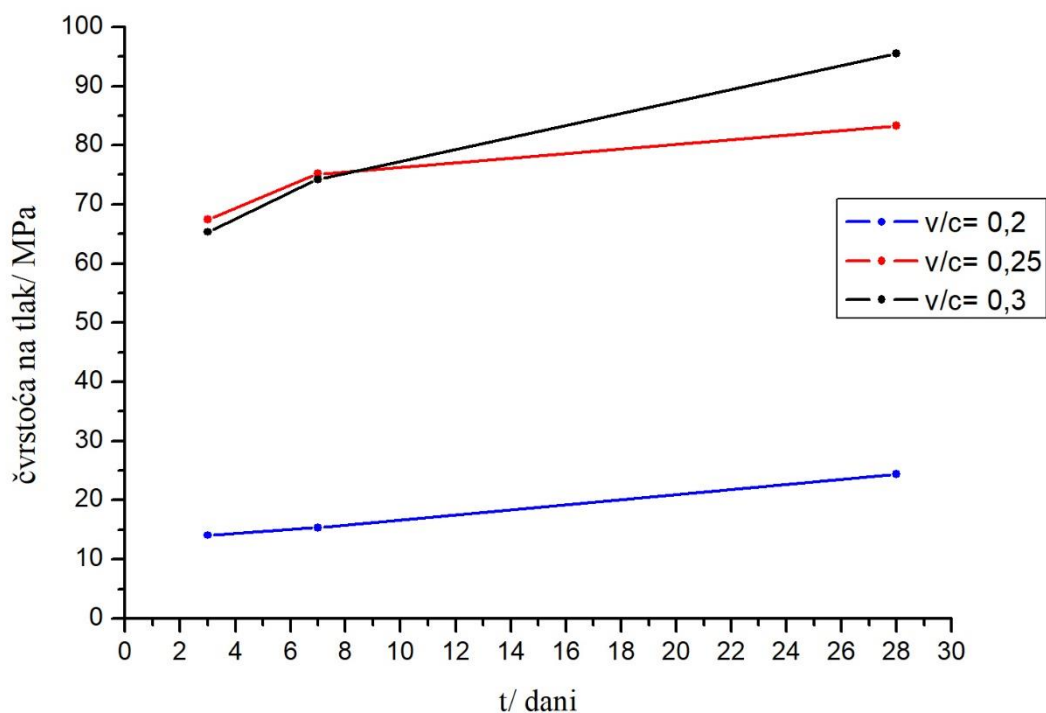
Za daljnja mjerenja odabrani su maseni udjeli od 1 i 3% masenih udjela kako bi se ispitala svojstva nastalog kompozita u ovisnosti o količini dodanog aditiva.

4.3 ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE NA TLAK

Za ispitivanje čvrstoće na tlak pripremljene su prizme čistog Portland cementa različitih vodocementnih faktora ($v/c= 0,20, 0,25$ i $0,30$) kako bi se odabrao v/c pogodan za daljnja ispitivanja. Čvrstoće na tlak ispituju se nakon 3, 7 i 28 dana. Rezultati mjerenja prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3: Čvrstoće na tlak Portland cementa pri različitim vodocementnim faktorima

v/c	σ / MPa		
	3 dana	7 dana	28 dana
0,20	14,1	15,3	24,4
0,25	67,5	75,2	83,3
0,30	65,3	74,3	95,5



Slika 21: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu za čisti Portland cement pri različitim v/c faktorima

Iz Slike 21 vidljivo je da Portland cement pripremljen sa vodocementnim omjerom $v/c= 0,2$ razvija najmanju te gotovo istu čvrstoću kroz svih 28 dana hidratacije. Takvo što bilo je očekivano jer je kod same pripreme cementnih prizmi vidljiva suhoća mješavine. Cement nema dovoljno vode za proces hidratacije, a pripravljene prizme sadrže brojne defekte (Slika 22).



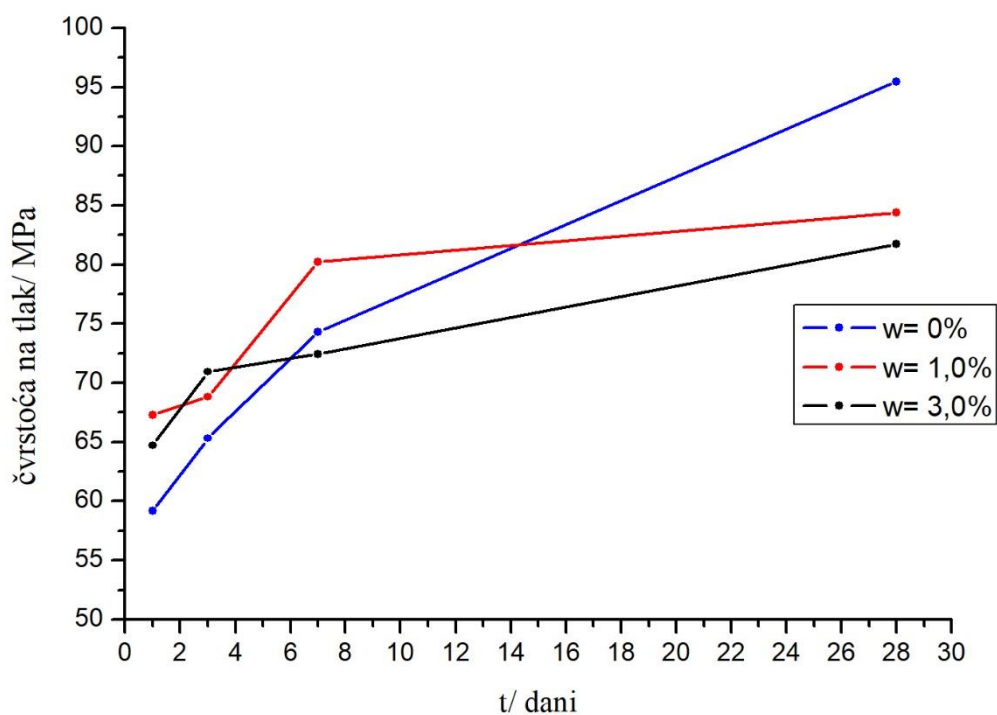
Slika 22: Cementna prizma v/c faktora 0,2

Uzorci pripremljeni uz v/c faktor od 0,25 i 0,3 su lako obradljivi, te nakon 3 dana razviju čvrstoću na tlak od 65- 67 MPa. Nakon 7 dana hidratacije čvrstoća iznosi oko 75 MPa. Portland cement vodocementnog omjera $v/c= 0,3$ pokazao je najveći razvoj tlačne čvrstoće nakon 28 dana. Može se zaključiti da je za pripremu cementnih materijala najpogodnije koristiti vodocementni omjer $v/c= 0,3$. Pri većim vodocementnim omjerima u cementnoj pasti prisutna je prevelika količina vode što povećava poroznost materijala te se postižu manje čvrstoće.

Provedeno je i mjerenje čvrstoće na tlak Portland cementa s omjerom $v/c= 0,3$ uz dodatak od 1% i 3% komercijalnog nealkalnog ubrzivača. Čvrstoća je izmjerena nakon 1, 3, 7 i 28 dana hidratacije, a rezultati mjerenja prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4: Čvrstoće na tlak

w (CEMENTOL)/ %	σ / MPa			
	1 dan	3 dana	7 dana	28 dana
0,00	59,2	65,3	74,3	95,5
1,00	67,3	68,8	80,2	84,4
3,00	64,7	70,9	72,4	81,7



Slika 23: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu čistog Portland cementa i Portland cementa s masenim udjelima nealkalnog ubrzivača 1% i 3%

Na Slici 23 prikazana je grafička ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu hidratacije čistog cementa i cementa s različitim udjelima nealkalnog ubrzivača. Nakon jednog dana hidratacije najveći porast čvrstoće pokazuju uzorci sa masenim udjelom ubrzivača od 1% i ona je 8 MPa veća od uzorka čistog Portland cementa. Nakon tri dana hidratacije uzorci s nealkalnim ubrzivačima postižu 3- 6 MPa veće čvrstoće od uzorka Portland cementa, no nakon 7, te posebice 28 dana hidratacije čvrstoća Portland cementa bez dodataka je veća. Nakon 28 dana hidratacije čisti Portland cement razvija čvrstoću od 95 MPa dok su vrijednosti čvrstoća za kompozite pripremljene sa nealkalnim ubrzivačima podjednake (81 i 84 MPa).

Iz rezultata prikazanih u Tablici 4 i na Slici 23 može se zaključiti da dodatak nealkalnog ubrzivača pospješuje rani razvoj tlačnih čvrstoća. Nakon 28 dana hidratacije čvrstoće kompozita niže su od čvrstoća Portland cementa. Dodatak nealkalnog ubrzivača od 1% masenog udjela uzrokuje veći porast čvrstoće u ranoj fazi očvršćivanja cementa u odnosu na dodatak od 3% masenog udjela. Ovi rezultati pokazuju da je pravilan odabir masenog omjera nekog aditiva vrlo važan za postizanje željenih promjena i određenih svojstava kod pripreme nekog cementnog kompozita.

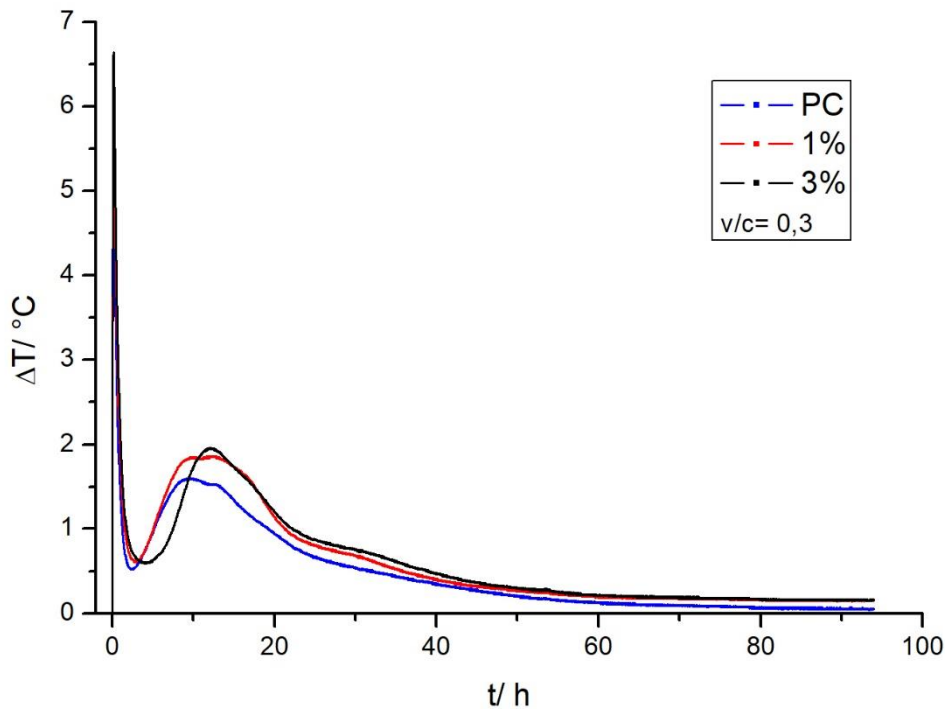
4.4 KALORIMETRIJSKO ODREĐIVANJE TOPLINE HIDRATACIJE

Za kalorimetrijska mjerenja pripremljeni su uzorci cementne paste čistog Portland cementa te Portland cementa s dodatkom od 1% i 3% masenih udjela nealkalnog ubrzivača vodocementnog faktora $v/c= 0,3$ (Tablica 5).

Tablica 5: Pripreme uzoraka za praćenje promjene topline hidratacije

	PC + CEMENTOL		
	PC	w = 1%	w = 3%
<i>m</i> (cement)/ g	40,00	40,00	40,00
<i>m</i> (CEMENTOL)/ g	0,00	0,40	1,20
<i>m</i> (H₂O)/ g	12,00	11,60	10,80

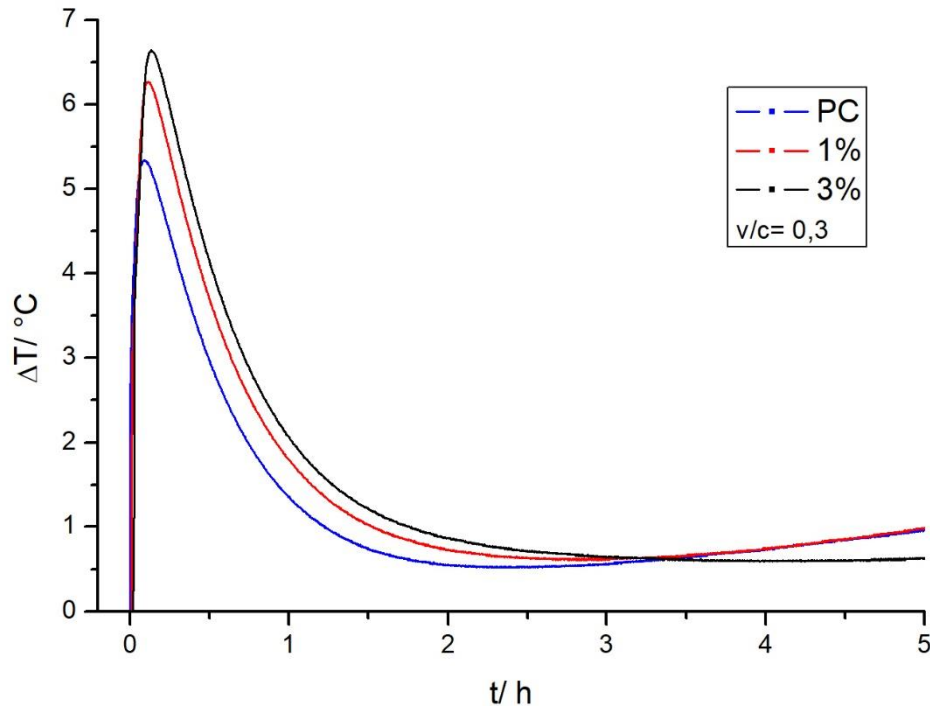
Kalorimetrijsko mjerenje daje nam dobar prikaz toplinskih efekata i promjena tijekom procesa hidratacije. Na Slici 24 prikazana je dobivena kalorimetrijska krivulja za ukupan proces hidratacije kroz 95 sati.



Slika 24: Ovisnost promjene temperature uzorka o vremenu hidratacije (95 h)

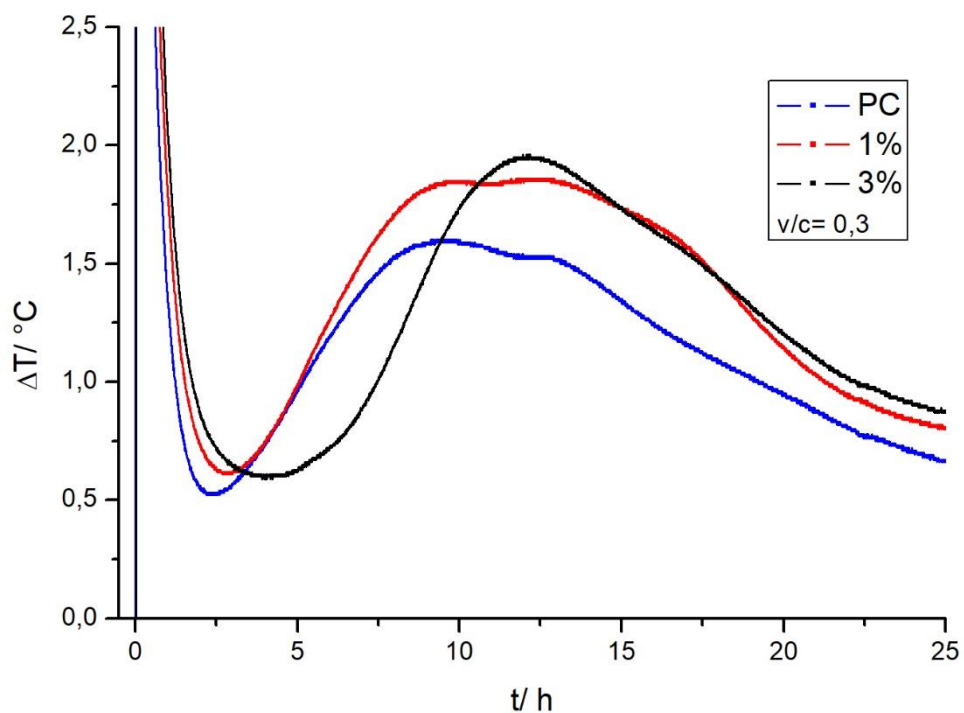
Slika 25 prikazuje prvu fazu hidratacije u kojoj dolazi do kontakta vode i cementa (kvašenje površine i otapanje mineralnih faza). Na krivulji se javlja maksimum već nakon nepunih 30 minuta što znači da se oslobađa velika količina topline (uzorci se zagriju od 5,3 do 6,7 °C). U ovom razdoblju hidratacije dolazi do nastanka metaslabilnog C-S-H produkta na površini čestica C_3S , te etringita na površini čestica C_3A . Ovo razdoblje naziva se preindukcijskim periodom. Vidljivo je kako dodatak 3% mas. ubrzivača uzrokuje oslobađanje najveće količine topline, dok se najmanje topline oslobodi u uzorku Portland cementa bez dodataka. Može se reći kako dodatak od 3% ubrzivača uzrokuje brzo stvaranje nešto veće količine inicijalnih produkata hidratacije.

Nakon brzog oslobađanja topline tijekom prvih 30- tak minuta, dolazi do značajnog usporavanja egzotermnih reakcija tijekom nekoliko sljedećih sati, te temperatura uzoraka značajno pada i prolazi kroz minimum između 2- 5 h hidratacije pri čemu je temperatura uzoraka tek 0,5- 0,8 °C viša od temperature okoline. Usporena hidratacija objašnjava se otežanom difuzijom iona kroz tzv. zaštitni sloj C-S-H produkata na površini C₃S.



Slika 25: Promjena temperature uzoraka s vremenom u prvih 5 sati hidratacije

Sljedeća faza naziva se periodom ubrzavanja u kojem raste čvrstoća cementne paste zbog započete nukleacije i rasta hidratacijskih produkata (Slika 26). Posljedično tome dolazi do značajnije promjene temperature u sustavu. Do ubrzanja dolazi zbog razaranja zaštitnog sloja na česticama cementnih faza, brze difuzije iona i kristalizacije Ca(OH)₂. Na Slici 26 vidljivo je kako krivulje čistog Portland cementa i cementa s dodatkom od 1% ubrzivača rastu podjednako brzinom (nakon 4 sata), dok se za krivulju cementa s udjelom ubrzivača od 3% ponovni rast javlja nešto kasnije (nakon 6 sati). To se može objasniti odgođenim vezanjem.



Slika 26: Ovisnost promjene temperature uzoraka o vremenu hidratacije (25 h)

Nakon perioda ubrzavanja, uzorci postižu najvišu temperaturu nakon 9- 12 h, te se daljnje reakcije usporavaju (nastupa period usporavanja u kojem se smanjuje brzina hidratacije). Usporavanje je uzrokovano otežanom difuzijom reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata, te pomanjkanjem slobodnog prostora za nastanak novih produkata. Ovaj period prati daljnji porast čvrstoće kao posljedica smanjena poroznosti i postizanja guste mikrostrukture (kao posljedica rasta čestica koje dolaze u međusobni doticaj).

5 ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je ispitati djelotvornost komercijalno dostupnog ubrzivača za Portland cement. Prilikom određivanja standardne konzistencije primijećeno je kako dodatak ispitivanog ubrzivača smanjuje potrebnu količinu vode za postizanje standardne konzistencije. Utvrđeno je kako se dodatkom ubrzivača od 3% masenog udjela postiže najveća ušteda vode, dok je dodatkom od 1% ušteda vode manja. Na temelju toga potvrđuje se djelovanje ubrzivača kao superplastifikatora. Također je dokazano da dodatak ubrzivača od 2% masenog udjela ne utječe na ubrzanje vremena vezanja.

Određivanjem čvrstoće na tlak pripremljenih cementnih prizmi različitih vodocementnih faktora dokazano je da cement s v/c faktorom 0,3 razvija najveće čvrstoće nakon 28 dana. Vodocementni faktor, $v/c = 0,20$, nije dovoljan za postizanje homogene, kompaktne smjese te pripremljeni uzorci postižu male čvrstoće. Ukoliko je vodocementni faktor značajno veći, u sustavu je prisutno previše vode što zbog porasta poroznosti smanjuje čvrstoću materijala.

Pri određivanju čvrstoće na tlak Portland cementa i cementa s dodatkom ubrzivača od 1% i 3% masenih udjela utvrđeno je kako dodatak ubrzivača pospješuje razvoj ranih čvrstoća. Međutim, nakon 28 dana čvrstoća cementnog kompozita u oba je slučaja manja od čvrstoće čistog Portland cementa. Prilikom pripreme cementnih kompozita željenih svojstava nužno je odabrati pravilan omjer cementa i dodatka.

Kalorimetrijskim određivanjem topline hidratacije utvrđeno je da dodatkom ubrzivača od 3% dolazi do usporavanja tj. odgode hidratacije silikatnih faza, no uz dodatak i 1% i 3% aditiva, intenzivnost egzotermnih procesa je veća nego za uzorak paste Portland cementa bez dodatka ubrzivača.

6 POPIS SIMBOLA I KRATICA

A , mm²- površina presjeka

C_3A - trikalcij aluminat ($3CaO \times Al_2O_3$)

C_3S - alit ili trikalcij- silikat ($3CaO \times SiO_2$)

$C-S-H$ - kalcij- silikat- hidrat

F , N- sila loma

m , g- masa

$mas.\%$ - maseni postotak

PC - Portland cement

t , h- vrijeme

v/c - vodocementni omjer

w , %- maseni udio

ΔT , °C- promjena temperature

σ , MPa- čvrstoća na tlak

7 LITERATURA

1. Kumar Mehta, P, Monteiro J.M., P, Concrete: Microstructure, Properties and Materials, Third Edition, University of California at Berkeley, McGraw- Hill, SAD (2006)
2. Ukrainczyk, V., Beton: Struktura, Svojstva i Tehnologija, Alcor, Zagreb (1994)
3. Hewlett, C.P., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, Elsevier (1998)
4. Ramachandran, V.S., Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology, Second Edition, Noyes Publications, Canada (1995)
5. Đureković, A., Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb (1996)
6. Rixom, R., Mailvaganam, N., Chemical Admixtures for Concrete, Third Edition, E & FN Spoon, London (1999)
7. Domone, P., Illston, J., Construction Materials: Their Nature and Behaviour, 4th Edition, Spon Press, New York (2010)
8. DOW, Preuzeto 20.05.2019. s internetske stranice: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_096d/0901b8038096dab9.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00267.pdf&fromPage=GetDoc
9. Shotcrete Corner, Preuzeto 02.06.2019. s internetske stranice: https://www.shotcrete.org/media/Archive/2014Fal_ShotcreteCorner.pdf
10. Mydal, R., Accelerating Admixtures for Concrete, SINTEF REPORT Building and Infrastructure Concrete and Innovation Center, 1- 35 (2007)
11. Bernardo, G., Guida, A., Mecca, I., Advancements in Shotcrete Technology, Structural Studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture (2015)
12. Paglia, I., Wombacher, F., Böhni, H., The influence of alkali- free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting behavior, Cement and Concrete Research 31, 913- 918 (2001)
13. TKK d.o.o., Cementol® Omega F- conc, Tehnički list, Slovenija (2008)
14. Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Inženjerstvo mineralnih veziva, materijali za vježbe, FKIT (2018)
15. Vrbos, N., Dodaci za cementne komozite, predavanja, FKIT (2018)
16. Cosgrove, T., Colloid Science: Principles, Methods and Applications, University od Bristol, Blackwell Publishing, UK (2005)

17. Nexe Grupa, Preuzeto 09.06.2019. s internetske stranice:
http://www.nexe.hr/userDocsImages/dokumenti//Tehnicke_upute__RH/2_Tehni%C4%8Dka%20uputa%2042,5N.hr.pdf
18. TKK d.o.o., Cementol[®] Omega F- conc, Izjava o svojstvima, Slovenija (2008)
19. Horvat, G., Reakcijska kalorimetrija, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, Vol. 64 (No. 11- 12), 633- 644 (2015)

8 ŽIVOTOPIS

Barbara Šimanović [REDACTED] Osnovnu školu „Klinča Sela“ završila je 2009. godine u Klinča Selima, a 2013. godine završila je srednju školu „Prirodoslovna škola Vladimira Preloga“ u Zagrebu, smjer kemijski tehničar. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2013. godine. Stručnu praksu odradila je u radoblju od 01. do 30. rujna 2016. godine u Pilot postrojenju u PLIVI d.o.o. Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2017. godine.