Utjecaj kemijske obrade drvene vune na zapaljivost cementnog kompozita

Serdarević, Nikolina Leona

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:238966

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Leona Serdarević

UTJECAJ KEMIJSKE OBRADE DRVENE VUNE NA ZAPALJIVOST CEMENTNOG KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi Ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić
prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, rujan 2016.

Najljepše zahvaljujem svom mentoru dr.sc. Jurju Šipušiću, izv. prof., na predloženoj temi, strpljenju, pomoći i vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Također, srdačno zahvaljujem dipl. ing. tehn. Mladenu Iviću na savjetima vezanim uz tematiku rada, kao i na doniranim uzorcima drvene vune i drvolita®.

Veliko hvala i dipl. ing. Mireli Jukić te dr. sc. Dajani Milovac na izdvojenom vremenu i pomoći prilikom mjerenja.

Najveću zahvalu dugujem svojim roditeljima koji su mi, svojom ljubavlju, razumijevanjem i mudrostima, pružili neizmjernu podršku i vjetar u leđa.

UTJECAJ KEMIJSKE OBRADE DRVENE VUNE NA ZAPALJIVOST CEMENTNOG KOMPOZITA

SAŽETAK RADA:

U ovom radu ispitivana je hidratacija portland-cementa uz dodatak aluminijeva hidroksida i vodenog ekstrakta drvene vune. U tu svrhu upotrijebljen je aluminijev hidroksid kao usporivač gorenja, drvena vuna dobivena od crnogoričnog drveća te komercijalni portland-cement. Za ispitivanja na cementnom kompozitu korišten je drvolit®. Metode koje su pritom primijenjene su: kalorimetrija za mjerenje topline hidratacije prilikom vezanja cementa, ispitivanje gorenja za određivanje topline oslobođene prilikom gorenja uzoraka te rendgenska difrakcija uzorka očvrsloga cementa, s ciljem određivanja utjecaja kemijske modifikacije na sastav uzorka. Dobiveni rezultati ukazuju na to da vodeni ekstrakt drvene vune ne utječe na vezanje cementne paste, a isto je uočeno i zamjenom dijela cementnog praha aluminijevim hidroksidom. Dodatkom punila postiže se jedino smanjenje ukupne topline hidratacije, proporcionalno količini punila, što je u skladu s očekivanjima. Također, usporedbom rezultata dobivenih testom gorenja vidljivo je da cementni kompozit, zbog manjeg udjela gorive tvari, oslobađa manje topline u odnosu na čistu drvenu vunu. Rezultati rendgenske difrakcije potvrđuju zaključke prethodnih mjerenja prema kojima nije uočen nastanak nove mineralne faze, tj. dodani aluminijev hidroksid u ovom je sustavu slabo reaktivan. Ispitivana drvena vuna visoke je kvalitete, a sukladno s time i njen je vodeni ekstrakt lišen komponenata koje bi mogle utjecati na vezanje cementne paste. Još jedna uočena prednost dodatka aluminijeva hidroksida u cementni prah jest njegova bjelina kojom se postiže vizualna estetika cementnog kompozita.

KLJUČNE RIJEČI: **drvena vuna, cementni kompozit, gorenje, hidratacija, aluminijev hidroksid**

INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT OF WOOD WOLL ON WOOD-CEMENT COMPOSITE FLAMMABILITY

ABSTRACT:

This study investigates the hydration of Portland cement with the addition of aluminum hydroxide and aqueous wood wool extract. For this purpose the aluminum hydroxide was used as flame retardant, wood wool was obtained from coniferous trees and examinations were carried on commercial Portland-cement. Drvolit® was used as a representative of cement composites in all tests. The applied methods were the calorimetric measurements, to investigate the released heat of hydration of binding cement, burning test, to determine the heat released during the combustion of samples and X-ray diffraction on sample of hardened cement, in order to determine the impact of chemical modification on the composition of the sample. The results show that the aqueous extract of wood wool does not affect the binding of the cement paste, and the same observations were made when replaced part of the cement powder with the aluminum hydroxide. By addition of filler the only noticeable change was reducing the total heat of hydration, proportional to the amount of filler, which was expected. Also, comparing the results obtained from burning test, it is evident that cement composite, as it contains lower proportion of combustible substances, releases less heat compared to pure wood wool. The results of X-ray diffraction confirmed the conclusions of previous measurements, in which wasn`t observed the formation of new mineral phases, i.e. added aluminum hydroxide in this system is poorly reactive. The wood wool, used in this work, was of high quality and in accordance with this, its aqueous extract was devoid of components that could affect the binding of the cement paste. Another perceived advantage of the addition of aluminum hydroxide in the cement powder is its whiteness, which makes the visual aesthetics of cement composites.

KEY WORDS: **wood wool, cement composite, flammability, hydratation, aluminium hydroxide**

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORETSKI DIO 3

2.1. DRVO 3

2.1.1. Struktura drveta 3

2.1.2. Mehanička svojstva 5

2.1.3. Utjecaj vlage 5

2.1.4. Puzanje materijala 6

2.2. CEMENT 7

2.2.1. Osnove materijala 7

2.2.2. Hidratacija portland-cementa 7

2.2.3. Aditivi 9

2.2.4. Prisutnost klorida 10

2.3. KOMPOZITI 11

2.3.1. Kompozitni materijali 11

2.3.2. Kompozitni izolacijski materijali 12

2.3.3. Drvolit® 12

3. EKSPERIMENTALNI DIO 15

3.1. MATERIJALI 15

3.2. METODE 17

3.2.1. Kalorimetrija 17

3.2.2. Ispitivanje gorenja 21

4. REZULTATI I RASPRAVA 24

4.1. KALORIMETRIJA 24

4.2. TEST GORENJA 35

4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJA 35

5. ZAKLJUČAK 38

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA 39

7. LITERATURA 40

8. ŽIVOTOPIS 42

1. UVOD

U današnje vrijeme tehnologija i razvoj materijala znače napredak čovječanstva te gospodarski rast i razvoj zemalja svijeta. S razvojem brojnih disciplina kao što su kemijsko inženjerstvo, medicina, građevina i mnogih drugih, razvijale su se i metode kontrole procesa i ispitivanja materijala. Također, došlo je i do otkrića novih materijala, a s vremenom i kompozita, koji i dan danas privlače pažnju znanstvenika s ciljem poboljšanja svojstava i primjene.

Unatoč stalnom razvoju, neki su materijali ipak nezamjenjivi u određenim područjima i to upravo zbog svojih svojstava. Jedno od takvih je i drvo i drvna građa, koji se primjenjuju od građevinske industrije, izrade namještaja, prijevoza, sporta pa do izrade glazbenih instrumenata. Velike prednosti korištenja drva u te namjene su prirodnost materijala, pod kojom se podrazumijeva njegova sposobnost da „diše“, osigurava prikladnu vlažnost i toplinu te omogućava drvenim elementima konstrukcije u unutrašnjosti da održavaju temperaturu jednaku zraku koji ih okružuje.[1]

Sa stajališta građevinske industrije, drvo spada među estetski najljepše materijale, a uz kvalitetnu ugradnju te zaštitu od štetočina može biti dugotrajno. Po pitanju gorivosti, drvo je prilično iznenađujuće. Naime, iako je prvi dojam da je drvo materijal koji s lakoćom gori, a u te svrhe se i koristi (između ostalog), drvo je vrlo otporno na požar. Prilikom gorenja stvara zaštitni pougljenjeni sloj koji ima vrlo nizak koeficijent vodljivosti topline, uslijed čega drvo samo sebe štiti.[1] Ne zaboravimo spomenuti i malu masu drveta kao gradivnog elementa, laku obradu, jednostavne mogućnosti montaže i transporta, kao i korištenje u privremenim, ali i stalnim uvjetima. No drvo ima i određene nedostatke. Ako ga se ne zaštiti na odgovarajući način, podložno je djelovanju insekata i štetočina, truljenju te gorenju uslijed izloženosti plamenu. Osim toga, drvo u svojoj strukturi može imati razne greške i nepravilnosti, a pokazuje i svojstvo anizotropije. Mehanička svojstva drvne građe uvelike ovise o sadržaju vode u drvetu, a podložno je i skupljanju te bubrenju.

I cement kao zasebni građevinski materijal ima pozitivne i negativne strane. Neki od nedostataka su resursi koje je potrebno uložiti prilikom proizvodnje, a što se prvenstveno odnosi na velike količine vapnenca pri proizvodnji portland-cementa, čak 1,5 tona na 1 tonu cementa.[2] Osim toga, tu je i velika količina energije potrebna u procesu proizvodnje cementa bilo koje vrste.

Ta se energija dobiva iz fosilnih izvora, a samim time uključuje i druge industrije koje u konačnici imaju veliki negativan utjecaj na ekološki sustav planete. Prednost cementa i konstrukcija koje su izgrađene od betona, a u čijoj se proizvodnji cement koristi kao vezivo, jest svakako trajnost, stabilnost i čvrstoća. Također, beton se može zamješavati ovisno o potrebama korištenja, a njegova se svojstva mogu raznim dodatcima modificirati u skladu sa zahtjevima primjene.

Očito je da i drvo i cement, kao i svaki postojeći materijal, ima svoje prednosti i nedostatke, a u njihovoj primjeni iste je potrebno dobro promotriti i uzeti u obzir. Velika je prednost što su stručnjaci s vremenom primijetili da kombinacijom dva ili više različitih materijala s prosječnim svojstvima mogu dobiti novi čija svojstva nadmašuju ona početnih materijala. Na taj se način razvio čitav niz kompozita. Danas je to područje koje se stalno razvija i usavršava, a materijali koji se pritom koriste sežu do polimera i nanostruktura. Jedan od takvih kompozita je i spoj cementa i drveta, primjerice komercijalni proizvod drvolit®, koji proizvodi tvornica „Fragmat H d.o.o.“ u Sv. Križu Začretju, Hrvatska.

Prva proizvodnje ove vrste materijala ostvarena je 1966. godine zahvaljujući suradnji njemačke firme „Bison“ i švicarskog Durisola.[3] Daljnji razvoj preuzela je nizozemska firma „Elten“, a tijekom 70-ih i 80-ih godina prošloga stoljeća proizvodnja se proširila i na ostale zemlje Europe i svijeta. Ono što izdvaja ovaj kompozit od drugih materijala svakako je njegova postojanost na atmosferske prilike, otpornost na gorenje te velika izdržívost na djelovanje bioloških organizama. Osim toga, ističe se svojom dugovječnošću, sigurnošću za živi svijet te dobrim mehaničkim svojstvima. Iz navedenih razloga vidljivo je da se radi o materijalu poželjnom u gradnji.

2. TEORETSKI DIO

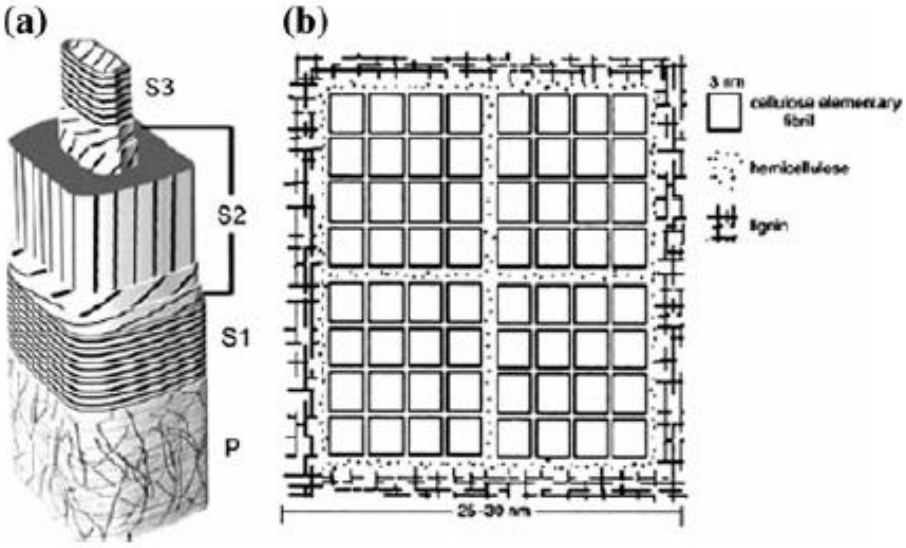
2.1. DRVO

2.1.1. Struktura drveta

Da bi se razumio odnos između mehaničkih svojstva drveta i orijentacije celuloznih mikrovlakana u ćelijama drveta potrebno je poznavanje strukture i građe stjenke stanica . Ona se sastoji od primarnih (P) i sekundarnih (S1, S2 i S3) stjenki koje su građene od snopova celuloznih molekula, poznatih pod nazivom *mikrofibrili* i uglavnom su cjevastog oblika sa zašiljenim krajevima.[4] Mikrofibrili su smješteni u matici lignina, hemiceluloze, pektina, voskova i raznih smola. Tvore usmjerena vlakna koja su međusobno povezana ligninom, a raspoređene su tako da mogu preuzeti različita naprezanja. Da bi mogle preuzeti i smična naprezanja raspoređene su unutar stjenke u obliku dvostrukih spirala.[4] Na slici 2-1. prikazana je struktura stanične stjenke drveta zajedno s razmještajem celuloze, hemiceluloze i lignina.

Može se primjetiti da je sloj S2 najdeblji, a orijentacija mikrofibrila je usmjerena po pravilu desne ruke (Z os) pod određenim kutom u odnosu na glavnu os ćelije, takozvanim mikrofibrilnim kutom (MFA)[i]. Manji kut označava veću tvrdoću (veći Youngov modul) mjerenu duž osi stanice.[4] S vremenom je primijećeno da postoje razlike u MFA između godova kod ranog drveta (veći kut i manja gustoća stanica na početku sezone rasta u umjerenoj klimi) u usporedbi s kasnim vrstama drveta (veće gustoće na kraju sezone raste). Rano i kasno drvo smješteni su u koncentrične godove pri čemu se najmlađe drvo nalazi u blizini kore stabla. Kod prvih 10-20 godova, poznatih kao rano drvo, kut je značajno veći nego kod kasnog drveta izvan ovog područja.[4] Stoga slijedi da drvo ima hijerarhijsku strukturu sastavljenu od rasporeda celuloznih mikrofibrila u postojećoj matici hemiceluloze i lignina, višeslojnu staničnu stjenku i na kraju raspored koncentričnih kružnica ranog i kasnog drveta.

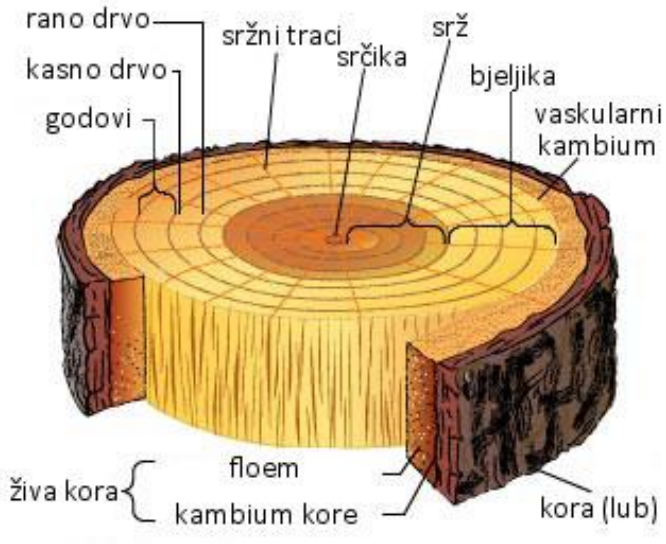
[i] MFA, eng. *microfibril angle*



Slika 2-1. a) *Shematski prikaz stanične stijenke vlakna mekog drveta.*

b) *Ultrastrukturna organizacija celuloze, hemiceluloze i lignina.*

Struktura drveta prikazana je na slici 2-2.



Slika 2-2. *Poprečni presjek stabla drveta* [5].

2.1.2. Mehanička svojstva

Mehanička su svojstva drveta jako anizotropna, a većinu opterećenja prenose upravo celulozni mikrofibrili.[4] Vlačna čvrstoća u smjeru vlakana gotovo je dvostruka u odnosu na tlačnu čvrstoću jer vlakna pod tlačnim opterećenjem zbog izvijanja pucaju. Svojstva čvrstoće piljenog i sušenog drveta u obliku drvne građe podijeljena su prema različitim razredima i stupnjevima. Općenito vrijedi da se čvrstoća smanjuje s porastom udjela vlage, a važan je i smjer opterećenja. Naime, čvrstoća je najveća pri opterećenju koje se pruža u smjeru vlakana, dok su okomito na smjer pružanja vlakana vlačne čvrstoće najmanje.[4]

Što se tiče smičnog naprezanja, ono ima najviše vrijednosti u smjeru okomitom na pružanje vlakana. Prilikom određivanja dopuštenih naprezanja drveta koje se koristi u konstrukcijske svrhe važno je primjenjivati visoke faktore sigurnosti. Obzirom da drvo nije homogeni materijal moguće su neujednačenosti u strukturi koje se onda odražavaju i na mehanička svojstva. Zbog povoljnog omjera čvrstoće u odnosu na gustoću drvo je rado korišteni konstrukcijski materijal u građevinarstvu.

2.1.3. Utjecaj vlage

Svojstva su drveta povezana velikim dijelom sa sadržajem vlage, a manje s temperaturom i razinom opterećenja. Drugim riječima mehanička svojstva drveta ovisit će o udjelu vlage, a ono se izražava preko udjela suhe tvari. Prema sadržaju vlage drvo se dijeli na[4]:

- sirovo (zeleno) drvo – bez ograničenja vlage
- polusuho drvo – s najviše 35% vlage
- presušeno drvo – s najviše 20% vlage
- suho drvo – s najviše 15% vlage.

Općenito govoreći, tvrdoća i krutost povećavaju se kako opada sadržaj vlage, a svako nelinearno ponašanje prilikom naprezanja smanjuje se pomicanjem prema maksimumu naprezanja. Granični udio vlage u staničnim stjenkama drveta značajno utječe na deformaciju u funkciji vremena, prilikom čega dolazi do puzanja (u slučaju kontinuiranog naprezanja) i popuštanja (kod kontinuiranih deformacija).

Kada je drvo izloženo opterećenjima, a dolazi do promjena u udjelu vlage, može doći do mehaničko-sorpcijskog ponašanja.[4] Ono je također karakterizirano deformacijama. Sušenje drveta (desorpcija) i močenje (adsorpcija ili sorpcija) tijekom opuštanja materijala (nakon puzanja ili naprezanja) može dovesti do ubrzavanja deformacije u usporedbi s istim ponašanjem pri kontinuiranom udjelu vlage.

2.1.4. Puzanje materijala

Provedena su brojna istraživanja o utjecaju puzanja na svojstva drvne građe, a dobiveni rezultati ovise o uvjetima ispitivanja.[4] Kod mjerenja provedenih na drvetu bukve (*Fagus sylvatica*) uz istovremenu promjenu udjela vlažnosti, određena je granica primjenjenog naprezanja ispod koje sorpcija ili desorpcija povećavaju stupanj puzanja. Osim na drvetu bukve ispitivanja su rađena i na crnogoričnom drveću te je kod dvije različite vrste primijećeno da mehaničko-sorpcijsko puzanje izravno ovisi o MFA i povezano je s elastičnom popustljivošću drveta. U daljnjim ispitivanjima primijećene su promjene u puzanju prilikom naprezanja, a nakon ciklusa djelovanja vlage i opterećenja postignuta je stabilna granica mehaničko-sorpcijskog puzanja. Iz toga slijedi da su puzanje i opuštanje materijala nakon puzanja u međusobnoj ravnoteži. Sljedeće je ispitivanje rađeno na uzorcima kalifornijskog bora (*P. radiata*), pri čemu su uzorci bili podvrgnuti torzijskom naprezanju u uvjetima cikličkog djelovanja vlage.[4] Došlo je do razvijanja mehaničko-sorpcijskih naprezanja u znatno većoj mjeri od početnih elastičnih naprezanja. S obzirom da je došlo do malih promjena u smičnom modulu, znanstvenici su zaključili da je upravo kidanje i ponovno nastajanje vodikovih veza između usporednih lanaca molekula odgovorno za velika smična naprezanja.

Iz svega navedenog moguće je zaključiti da je drvo materijal osjetljiv na vlagu, koja utječe na puzanje, naprezanje i oporavak, a to za posljedicu ima deformacije. Stupanj deformacije ovisi o orijentaciji celuloznih mikrofibrila u primarnoj i sekundarnoj staničnoj stjenki.

2.2. CEMENT

2.2.1. Osnove materijala

Cement je skupni naziv za različite vrste hidrauličkih veziva, tj. fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom daje cementno vezivo i procesom hidratacije veže i očvršćuje. Cementi se mogu podijeliti na silikatne i aluminatne, pri čemu su silikatni oni kod kojih je glavni klinkerski mineral silikat (portland-cement, Ferrari cement, pucolanski i drugi), a kod aluminatnih (boksitnih) to je kalcijev aluminat.[6] Najčešće je upotrebljavana vrsta cementa upravo portland-cement.
U njegovoj se proizvodnji koriste sirovine koje moraju sadržavati kalcijev, aluminijev i željezov oksid te silicijev dioksid. Iz njih se pečenjem dobiva klinker koji se melje u fini prah te mu se dodaje oko 3.5 % gipsa koji služi za usporavanje vezanja. Najčešće sirovine za proizvodnju klinkera su vapnenac i glina ili vapnenac i lapor.[7] U tablici 2-1. prikazan je mineraloški sastav portland-cementa.[8]

Tablica 2-1. *Mineraloški sastav portland-cementa.*

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Trikalcij silikat	$3CaO{\times}SiO_2$	C_3S
Dikalcij silikat	$2CaO{\times}SiO_2$	C_2S
Trikalcij aluminat	$3CaO{\times}Al_2O_3$	C_3A
Tetrakalcij aluminat ferit	$4CaO{\times}Al_2O_3{\times}Fe_2O_3$	C_4AF
Gips	$CaSO_4{\times}2H_2O$	$C\bar{S}H_2$

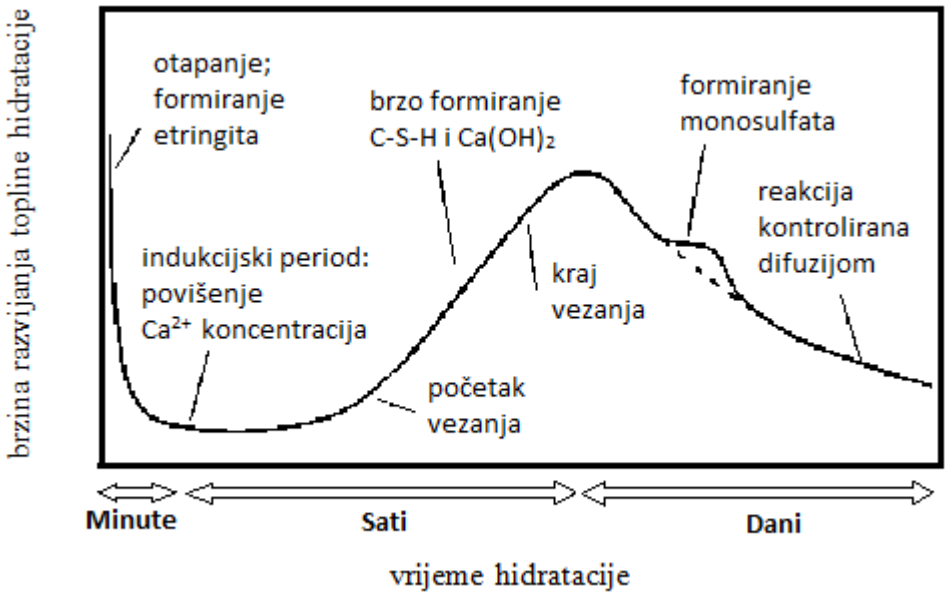
2.2.2. Hidratacija portland-cementa

Nakon zamješavanja cementnog praha i vode počinje se odvijati proces hidratacije. To je slijed kemijskih reakcija između minerala portland-cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, pri čemu molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa.[7] Procesom hidratacije silikati i aluminati formiraju hidrate, a plastična cementna pasta s vremenom prelazi u čvrsti, hidratizirani cementni kamen.

Reakcije se hidratacije odvijaju dok ne ponestane reaktanata, a očvršćivanjem se smanjuje poroznost i razvijaju se konačna mehanička svojstva. U prvih nekoliko sati od početka hidratacije dolazi do vezanja, tj. gubitka obradivosti, a zatim i do povećanja čvrstoće. Čvrstoća raste najizraženije u prvih mjesec dana od početka reakcije hidratacije, no nastavlja se i u narednim mjesecima. Tijekom očvršćivanja brzine hidratacije se razlikuju, a parametri koji utječu su[7]:

- vrsta cementa
- omjer vode i cementa
- temperatura pri kojoj se reakcija odvija
- prisutnost minerala i kemijskih dodataka.

Napredovanje reakcije hidratacije moguće je pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, brzine prolaska ultrazvuka, entalpije, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Još jedna od metoda jest praćenje krivulje razvijanja topline, koja je prikazana na slici 2-3. Na njoj je dana ovisnost razvoja topline po jedinici vremena d*Q*/d*t*, a predstavlja ukupni odziv kalorimetra na skup kemijskih reakcija (bez podataka o pojedinačnom procesu).



Slika 2-3. *Shematski prikaz hidratacije portland-cementa*[7].

Iz grafičkog je prikaza vidljivo da neposredno nakon kontakta cementa s vodom dolazi do izmjene iona između čvrste i tekuće faze te se formiranjem početnih hidratacijskih produkata razvija vrlo velika količina topline. Nakon toga dolazi do naglog smanjenja brzine razvijanja topline, a već u indukcijskom periodu koncentracija Ca-iona u tekućoj fazi doseže prag zasićenja s obzirom na $Ca(OH)_2$. Posljedično tome, započinje nukleacija i rast C-S-H produkata i $Ca(OH)_2$. Ukoliko u cementu nije prisutno dovoljno sulfata u odnosu na aluminat, dolazi do razvoja monosulfo-aluminat hidrata, kao posljedica reakcije nastalog etringita s $Al(OH)_4^-$. U periodu usporavanja (postubrzavajućem periodu) hidratacija je karakterizirana malom količinom razvijene topline i smanjenom ukupnom brzinom. Aluminati i sulfati mogu postati dio C-S-H produkta te, stoga, utječu na njegove strukturne karakteristike, dok se utjecaj alkalija očituje na brzinu razvijanja čvrstoće.

Svjetska potrošnja cementa dosegla je broj od 450 kg po glavi stanovnika godišnje te se predviđa nastavak rasta u skladu s ekonomskim rastom i razvojem.[9] Ono što je specifično za industriju proizvodnje cementa je velika potrošnja energije, visok stupanj zagađenja zraka te potrošnja prirodnih resursa. Od ukupne emisije CO_2 na proizvodnju cementa otpada 5-8 % te, zahvaljujući rastućoj potražnji za cementom, nastavlja rasti.[9] Kako bi se potaknuo razvoj održivih materijala, u cementnu su se smjesu počeli dodavati razni otpadni materijali iz procesa proizvodnje. To su: šljaka, kalcinirana glina, leteći pepeli, rižine ljuskice, fini silicij i slični materijali koji se ovakvom primjenom vraćaju u proizvodni proces, a čime se ujedno smanjuje i količina industrijskog otpada.

2.2.3. Aditivi

Aditivi su tvari koje se dodaju cementu kako bi se poboljšala njegova svojstva. Potrebna je već mala količina da bi se svojstva cementa značajno izmjenila, a mogu biti mineralni (leteći pepeo, silikatna prašina, kameno brašno) ili kemijski (plastifikatori, ubrzivači, usporivači).

Općenita podjela aditiva je na[10]:

1) sredstva za mijenjanje karakteristika cementa tijekom očvršćivanja (ubrzivači i usporivači vezanja)
2) sredstva za poboljšanje svojstava cementa prilikom priprave sa svrhom lakšeg rukovanja i obradivosti
3) sredstva za poboljšanje (kemijske, fizičke, toplinske) kvalitete očvrslog cementa (aeranti, sredstva za povećanje vodonepropusnosti, itd.).

Prema njihovom glavnom djelovanju aditivi se dijele na plastifikatore, ubrzivače vezanja, usporivače vezanja, aerante, zaštitna sredstva protiv smrzavanja, sredstva za povećanje vodonepropusnosti i druge.[11]

U cementnim kompozitima s drvetom, kao što je primjerice drvolit, važni aditivi su i usporivači gorenja. Njihovo djelovanje temelji se na usporavanju ili odgađanju zapaljenja, razvijanju plinova, širenju vatre, kao i otpuštanju otrovnih plinova, otpuštanju nagrizajućih spojeva i prijenosu topline.[12] Ovisno o njihovoj prirodi, mogu usporavati gorenje fizikalnim, kemijskim ili fizikalnim i kemijskim dijelovanjem.

Usporivači gorenja mogu se podijeliti na tri osnovne skupine:

1) anorganski usporivači gorenja (aluminijev hidroksid, magnezijev hidroksid, amonijev polifosfat i antimonov trioksid)
2) halogenirani proizvodi (ponajprije na osnovi klora i broma)
3) organofosforne proizvode.

2.2.4. Prisutnost klorida

Korozija u cementu javlja se kao posljedica prisutnosti kloridnih iona, koji kroz materijal difundiraju zbog razlike u koncentraciji.[9] Tu je pojavu poželjno izbjeći jer značajno utječe na sigurnost i trajnost konstrukcije. Također, do korozije može doći i reakcijom kalcijeva hidroksida sa CO_2 iz zraka. Naime, tim procesom pH vrijednost cementa se smanjuje, a to pogoduje koroziji.

Na stabilnost sustava utječe i prisutnost sulfata.[9] Naime, ukoliko su prisutni sulfatni ioni (ili dođe do prodiranja iz okoline sustava) dolazi do reakcije s C_3A ili kalcijevim hidroksidom, već prisutnim u sustavu, te nastaje etringit.

Problem leži u činjenici da etringit ima veći volumen u odnosu na reaktante, a to dovodi do narušavanja mehaničkih svojstava. Isto tako, sulfatni ioni u prisutnosti karbonata reagiraju s kalcij silikatnim hidratom (C-S-H gel), čime nastaje taumasit, a to za posljedicu ima ozbiljno slabljenje čvrstoće cementa. Kalcij silikatni hidrat u tom se slučaju troši prilikom reakcije, a to je nepoželjno jer je on vezujuća tvar u cementu.

2.3. KOMPOZITI

2.3.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijal dobiva se miješanjem dvaju materijala različitih svojstava. Pri tome se svaki od tih materijala naziva fazom ukoliko duž istoga ne dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava. Dakle, kompozit se sastoji od jedne kontinuirane faze (matice) i jedne ili više diskontinuiranih faza (punila).[13] Faza je kontinuirana ako se kroz sve njezine dijelove može proći bez prelaženja u drugu fazu, a diskontinuirana ako su neki njezini dijelovi odvojeni od ostatka drugom fazom.

Da bi se materijal svrstao u kompozite, granica između kontinuirane i diskontinuirane faze mora biti jasno određena i vidljiva.[13] Svrha matice u većini je slučajeva da razdijeli i prenosi opterećenje na punilo te da ga zaštiti od vanjskih utjecaja. Punila mogu biti iste ili različite vrste u odnosu na maticu. Svrha miješanja različitih materijala u jedan je dobivanje novog materijala koji najčešće ima bolja svojstva nego polazni materijali zasebno. Dodavanjem punila može se postići veća čvrstoća, žilavost ili otpornost na habanje materijala matice. Također, moguće je smanjiti propusnost za plinove ili kapljevine te povećati otpornost na gorenje.

Punila koja se koriste u kompozitima s obzirom na omjer dužine i promjera (L/D) mogu biti ojačavala (vlakna), punila u obliku čestica (kuglice) ili viskeri (igličasti monokristali).[13] Također, u kompozitima koji su ojačani vlaknima bitne su i orijentacija, koncentracija i razdioba istih. Vlakna mogu biti kontinuirana jednosmjerno poredana, diskontinuirana jednosmjerno poredana ili diskontinuirana nasumično orijentirana vlakna.

2.3.2. Kompozitni izolacijski materijali

Da bi se prilikom gradnje postigla energetska učinkovitost potrebno je napraviti kvalitetnu toplinsku i zračnu izolaciju. To se postiže postavljanjem odgovarajućih izolacijskih materijala koji moraju građevinu okružiti po čitavoj površini. Ukoliko izolacija nije postavljena na odgovarajući način, njezina efikasnost se smanjuje i do 20%.[14] Ta činjenica proizašla iz brojnih istraživanja upućuje na važnost izolacijaskih materijala i njihove odgovarajuće ugradnje na održivu gradnju.

Na tržištu su prisutne mnogobrojne vrste izolacijskih materijala, poput vlaknastih (staklena vuna, celulozna vlakna te kamena i mineralna vuna) i pjenastih materijala (ekstrudirani polistiren, poluretanska pjena i dr.), a rasprostranjena je i drvna građa u obliku takozvane drvene vune. Ti se materijali razlikuju svojom strukturom, svojstvima i primjenom. Tako korištenje celuloznih vlakana povećava zapaljivost konstrukcije zbog čega se kompozitu dodaju sredstva za smanjenje gorivosti, a što u usporedbi s drugim izolacijskim materijalima pruža podjednaku ili čak i povećanu sigurnost u slučaju požara.

2.3.3. Drvolit®

Ova vrsta kompozita sastavljena je od cementne paste, koja čini kontinuiranu fazu, i drvenih vlakana, koja predstavljaju diskontinuiranu fazu te su nasumično raspoređena unutar matice. U procesu proizvodnje cementna pasta se dobiva miješanjem usitnjenog cementnog klinkera s vodom u predviđenom omjeru. Po dobivanju cementne paste u nju se umješava drvena vuna. Ona je prethodno tretirana određenim kemijskim tvarima, a kako bi se poboljšala adhezija na površini dviju faza. Također, ovisno o stanju drveta, potrebno je vunu tretirati protiv štetnih mikroorganizama koji bi, u slučaju prisutnosti, mogli smanjiti kvalitetu gotovog proizvoda. Iz tako pripremljenih sastavnica miješanjem u točno definiranom omjeru dobiva se kompozit. Taj se kompozit ulijeva u kalupe predviđene debljine i dimenzija u kojima dolazi do procesa očvršćivanja i vezanja. Da bi cjelokupni proces bio ekonomski isplativ potrebno je optimizirati količinu upotrebljenih kemikalija, vrijeme obrade sastavnica kompozita, kao i trajanje procesa kalupljenja. Jedan od glavnih faktora koji utječu na spomenute procese je kvaliteta drvenih vlakana.

Ukoliko je ona loša, pod djelovanjem cementa i vode može doći do otpuštanja lignoceluloze i polisaharida prisutnih u celulozi. Tada prisutni kemijski spojevi ometaju proces adhezije s površinom cementne paste te cijeli proces traje znatno duže. Osim toga, kvaliteta gotovog proizvoda u tom je slučaju upitna. Vrsta cementa koja se koristi također je važna zbog vremena vezanja i količine oslobođene topline. Poželjno je da cement veže relativno brzo kako bi proizvodni kapacitet bio veći, ali da se pri tome na oslobađa prevelika količina topline kako se ne bi oštetila drvena vlakna. Što se tiče kemikalija korištenih u procesu, važno je da su cjenovno i količinski lako dostupne, da nisu štetne po zdravlje i da nisu korozivne. Ta je stavka važna jer u doticaju s vodom iz cementne paste može doći do otpuštanja kloridnih iona koji su onda odgovorni za koroziju i slabljenje kvalitete kompozita.

Kod ove je vrste kompozita važna kompatibilnost između cementa i drvenih vlakana. Za cement i drvo će se reći da su kompatibilni kada umješavanje drvenih vlakana u cementnu pastu ne utječe na proces očvršćivanja, odnosno kada dolazi do neznačajnog ometanja procesa. Ukoliko proces stvrdnjavanja kompozita rezultira lošijim fizikalnim svojstvima, tada sastavnice nisu kompatibilne. Uzrok nekompatibilnosti leži u prisutnosti spojeva koji se ekstrahiraju iz drveta, kao i njihovoj vrsti. Spojevi lignoceluloze koji su topljivi u vodi ili alkalnom mediju, koji nastaje uslijed spajanja vode i cementa, značajno mogu produljiti ili čak i spriječiti vezanje i očvršćivanje cementa.[15] Tako primjerice, srž kalifirnijskog bora (*Pinus radiata*) ozbiljno usporava hidrataciju cementa, pri čemu dobivene ploče nisu strukturno stabilne, dok se ploče izrađene od bjeljike primjenjuju u industriji i komercijalizirane su. Ispitivanja provedena na četiri vrste tvrde drvne građe i pet vrsta mekog drveta Sjeverne Amerike pokazalo je da tvrda drvna građa u većoj mjeri negativno utječe na hidrataciju cementa nego što to čini meko drvo. Pri istim se ispitivanjima srž mekog drveta pokazala štetnijom za hidrataciju cementa u odnosu na drvnu bjeljiku. Pri ispitivanju građe sastavljene od osam umjerenih vrsta australijskog eukaliptusa inhibirajući učinak spriječen je jednostavnim namakanjem u hladnoj vodi, no već dodatak od 0.6 % ekstrakta zapadnog lariša (*Larix occidentalis*), topljivog u toploj vodi, u potpunosti je spriječilo proces vezanja.

Osim vrste koja se ekstrahira iz drveta veliki utjecaj na hidrataciju imaju i kemijski sastav ekstrakta, pH vrijednost i puferski kapaciteti. Istraživanja su pokazala da celuloza, lignin, masne kiseline, smolna kiselina, sterol i terpene značajno ne smanjuju vlačnu čvrstoću cementa do udjela od 1.0 %. S druge strane, glukoza uzrokuje opadanje vlačne čvrstoće i za 40 %, a hemiceluloza, tanin i octena kiselina značajno manje opadanje vrijednosti tog fizikalnog svojstva.[15]

Alkalnost cementnih otopina pogoduje otapanju karbohidrata iz drveta, osobito kada cement ima visoki kiselinski puferski kapacitet, što uzrokuje da nastale ploče kompozita imaju slabiju mehaničku čvrstoću. Također, cement može razgraditi celuloznu kašu koja se nanosi kao ojačavalo, a to sa starenjem ploče dovodi do povećanja količine topljivih ugljikohidrata.[15]

Prilikom izrade kompozita važan je i omjer cementa i drvenih vlakana. Istraživanja na pločama od složenog krupnog iverja pokazala su da povećanje omjera cement-drvo dovodi do povećanja modula elastičnosti, jakosti vezanja i povećanja volumena uslijed djelovanja vode.[16] Jedino se vrijednosti za modul krutosti smanjuju povećanjem omjera, tj. s većim udjelom drvene faze u kompozitu ploče postaju savitljivije. Veći udio drveta u ploči znači da su područja naprezanja podijeljena po većoj površini, a to znači manje naprezanja po jedinici površine. Da bi ploča imala odgovarajuća svojstva, osobito vrijednosti modula krutosti, potreban je omjer cement-drvo u omjeru manjem od 2.0.[16] Neka istraživanja ukazuju i na omjer manji od 1.5. U usporedbi s omjerom koji se primjenjuje u proizvodnji cementom vezane iverice ta je brojka značajno manja. Kod komercijalne iverice omjer iznosi od 2.75 do 3.0, a razlika u omjerima između ploča od iverice i složenog krupnog iverja pripisuje se geometriji drvne faze. Naime, duljina i debljina punila povezana su sa svojstvima koja su ključna za kompozitne ploče, a to su upravo moduli krutosti i elastičnosti te jakost vezanja i povećanje volumena prilikom djelovanja vlage. Ustanovljeno je da su ploče tvrđe, jače i dimenzijski stabilnije što su vlakna diskontinuirane faze duža i tanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za izradu eksperimentalnog dijela ovog rada korišteni su komercijalni portland-cement i aluminijev hidroksid te drvolit proizveden u tvrtki „Fragmat H d.o.o.“.

Od uređaja su korišteni termostat STC 1000 proizvođača „Elitech“ te uređaj za prikupljanje podataka Pico TC08, proizvođača „Pico Technology“, na koji su spajani termoparovi K-tipa. Osim toga, u izvedbi je korištena kuhinjska škrinja za zamrzavanje namirnica te dva ventilatora od 12 V.

Napravljena su tri mjerenja s po tri uzorka istodobno u trajanju od 72 sata.

Prvi korak bio je homogenizirati cement s aluminijevim hidroksidom u omjeru 5, 10 i 15 %. Početna masa cementa iznosila je 40 g, što znači da su napravljeni homogenizirani prašci u sljedećim omjerima:

1) 5%: m ($Al(OH)_3$) = 2 g
   m (cement) = 38 g

2) 10%: m ($Al(OH)_3$) = 4 g
   m (cement) = 36 g

3) 15%: m ($Al(OH)_3$) = 6 g
   m (cement) = 34 g

Ti su omjeri korišteni u dva mjerenja, a prašci su homogenizirani u planetarnom kugličnom mlinu Pulverisette 6 *classic line,* prikazanim na slici 3-1., proizvođača „Fritsch GmbH - Milling and Sizing“. Usitnjavanje je provedeno pri 150 o/min u trajanju od 5 minuta.




Slika 3-1. *Planetarni kuglični mlin Pulverisette 6* classic line.

Prvo mjerenje izvedeno je na tri uzorka pri čemu su se sva tri sastojala od 30 g cementa pomiješanog s 15 ml obične vode. Nakon odvage, a prije zamješavanja, cement i voda stavljeni su u škrinju kako bi se postigla radna temperatura. Uzorci su zatim ručno izmiješani u trajanju od nekoliko sekundi, a razbijanju agregata pomogla je metalna cijev smještena u svaku kivetu. Po zamješavanju, u kivete su umetnuti termoparovi te su poklopljene i smještene u škrinju. Pokrenuto mjerenje trajalo je iduća 72 sata prilikom čega je praćena promjena temperature u ovisnosti o vremenu.

Iduće mjerenje napravljeno je istim postupkom, ali je umjesto čistog cementa korišten homogenizirani prašak cementa i aditiva u već spomenutim omjerima od 5, 10 i 15 %. Treće mjerenje uključivalo je zamjenu 15 ml vode s istim volumenom ekstrakta. Drveni ekstrakt dobiven je namakanjem drvene vune u običnoj vodi tijekom par tjedana. I u ovom mjerenju, kao i u prethodnom, upotrijebljena je homogenizirana smjesa cementa i aluminijeva hidroksida.

3.2. METODE

3.2.1. Kalorimetrija

Uobičajena analitička metoda kojom se pristupa problemu vezanja cementa jest mjerenje topline hidratacije tijekom samog procesa, a može se provesti i mjerenje topline hidratacije (nakon duljeg razdoblja hidratacije) otapanjem uzorka u smjesi fluoridne i nitratne kiseline, tj. mjerenjem porasta temperature u kalorimetru poznatog toplinskog kapaciteta. Toplina hidratacije je količina topline izražena po gramu nehidratiziranog cementa koja se oslobodi u egzotermnom procesu hidratacije cementa.[17] Njenim mjerenjem dobivamo uvid u raspodjelu temperature u materijalu, što omogućava predviđanje ponašanja cementnog materijala u ranom razdoblju hidratacije. Također, kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete, optimiranju procesnih uvjeta prilikom proizvodnje, razumijevanju utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja te predviđanju čvrstoće cementnih materijala.[18] Laboratorijske metode kojima se mjeri toplina hidratacije mogu biti izotermne, koje se zasnivaju na profinjenim mikrokalorimetrijskim mjerenjima, ili adijabatske, kojima se mjeri temperatura u središtu toplinski izoliranog uzorka.

Da bi se provelo mjerenje, potrebno je osigurati izotermne uvjete uz odgovarajuću raspodjelu temperature. U tu svrhu postavljena je škrinja za zamrzavanje namirnica koja je spojena preko termostata STC-1000 na izvor struje, kako je i prikazano na slici 3-2.



Slika 3-2. *Škrinja za zamrzavanje na koji je priključen termostat*.

Senzor za mjerenje temperature priljubljen je u unutrašnjosti uz stražnju stijenku škrinje te je podešen na paljenje pri 20.3°C. Promjena temperature, Δt, iznosila je 0.3°C, što znači da se škrinja gasila na temperaturi od 19.9°C. Termostat je vidljiv na slici 3-3.



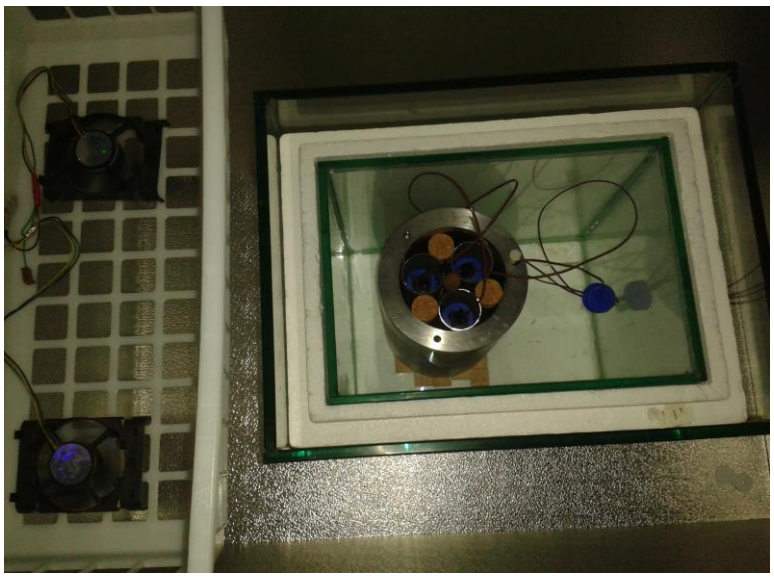
Slika 3-3. *Termostat za regulaciju temperature u škrinji.*

Radi postizanja jednolične temperature zraka, u škrinju su postavljena dva računalna ventilatora od 12 V, priključena na izvor istosmjerne struje preko adaptera. Na dno škrinje postavljena je velika staklena kutija, čija je unutrašnjost izolirana ekspandiranim polistirenom, a u nju je postavljena još jedna manja staklena kutija (slično kao akvarij). Stakleni poklopci obje staklene kutije izolirani su aluminijskom folijom kako bi se spriječio prijenos topline zračenjem. Unutrašnjost škrinje prikazana je na slici 3-4.



Slika 3-4. *Unutrašnjost škrinje sa ventilatorima*.

Cijela ta konstrukcija od stakla i stiropora predstavlja toplinsku izolaciju, odnosno osigurala je da se toplina oslobođena hidratacijom cementa ne izgubi u volumenu škrinje nego da doista bude izmjerena termoparovima. Za jednoličnu raspodjelu topline u tu je stakleno-stiropornu konstrukciju stavljen veliki metalni cilindar s dobrom toplinskom vodljivošću. Tri su metalne cijevi postavljene duž metalnog cilindra te su fiksirane plutenim čepovima kako bi postojao prazni (zračni) prostor između njih. Detaljna konstrukcija vidljiva je na slici 3-5.



Slika 3-5. *Pregled stakleno-stiroporne konstrukcije smještene u škrinju*.

Po umješavanju cementa, vode te dodataka, kivete su nataknute na još jedan niz kiveta te umetnute u metalne cijevi. Pri mjerenju su korišteni termoparovi K-tipa koji su dobro izolirani izolacijskom vrpcom te učvršćeni na poklopac kivete kako bi svi bili na istoj dubini, u središtu smjese između oznaka 10 i 15 ml na kiveti. Samo zamješavanje uzoraka vršeno je mehanički pomoću metalne cijevi čiji promjer odgovara kiveti. Također, te su metalne cijevi osigurale položaj termopara u sredini kivete (nemogućnost doticaja termopara sa stjenkama kivete). Termoparovi su spojeni na uređaj za prikupljanje podataka (Picolog TC-08) koji je također smješten u škrinju, a prikazan je na slici 3-6. Da bi se osigurala ispravnost prikupljenih podataka, uređaj je postavljen u posudu koja je poklopljena aluminijskom folijom. Na taj način eliminirani su utjecaji okoline, tj. spriječeno je djelovanje izmjene zraka u škrinji na prikupljene podatke. Jedno osjetilo termopara postavljeno je u plašt metalnog cilindra, a uređaj za prikupljanje podataka spojen je na prijenosno računalo preko kojeg su praćene promjene. Na slici 3-7. prikazana je još jednom unutrašnjost škrinje sa smještajem aparature potrebne za provođenje mjerenja.



Slika 3-6. *Uređaj za prikupljanje podataka*.



Slika 3-7. *Aparatura za mjerenje oslobođene topline prilikom hidratacije.*

3.2.2. Ispitivanje gorenja

Ispitivanjem gorenja dobiva se uvid u toplinsku (kalorijsku) vrijednost (ogrjevnog) materijala, a provodi se kalorimetrom, u atmosferi kisika pod visokim tlakom.[19] Efektivna toplinska vrijednost određuje se obzirom na referentni uzorak (u ovom slučaju benzojeva kiselina), a stvarni temperaturni porast se izvodi iz mjerenja temperature prije, tijekom i nakon samo procesa sagorjevanja. U ćeliju kalorimetra, prethodno zapaljenju, uvodi se voda u obliku zasićene parne faze, što omogućava da sva voda nastala procesom gorenja (bilo spajanjem sa vodikom ili od vlage u uzorku) bude u tekućem obliku. Ukupna toplinska vrijednost se izračunava iz realnog temperaturnog porasta i efektivne topliske vrijednosti kalorimetra, pri čemu je potrebno uzeti u obzir utjecaj energije zapaljenja, izgaranja osigurača i toplinskih efekata od prisutnih sporednih reakcija (poput nastajanja dušične kiseline).

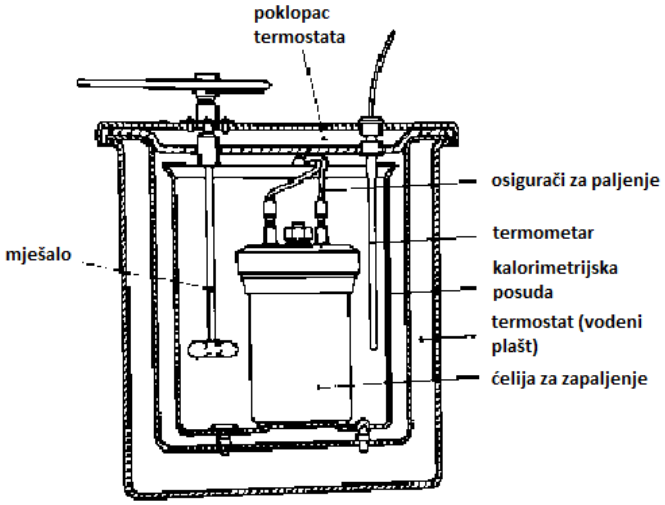
Neto toplinske vrijednosti pri konstantnom volumenu, kao i konstantnom tlaku, dobivaju se izračunom iz ukupne toplinske vrijednosti pri konstantnom volumenu određenom na mjernom uzorku. Izračun neto toplinske vrijednosti pri konstantnom volumenu zahtijeva poznavanje udjela vlage i vodika u mjernom uzorku, dok je za neto toplinsku vrijednost pri konstantnom tlaku potrebno znati udio kisika i dušika u uzorku.

Prilikom mjerenja dobivaju se dvije vrijednosti, donja i gornja ogrjevna vrijednost materijala.[20] Donja ogrjevna vrijednost označava razliku specifične entalpije zraka, gorivog materijala i produkata izgaranja, u kojima se vlaga, nakon njihova hlađenja, pojavljuje u stanju pare. Gornja ogrjevna vrijednost predstavlja razliku specifične entalpija zraka, goriva i produkata izgaranja, u kojima vlaga, nakon hlađenja, egzistira u kapljevitom agregatnom stanju.

Ispitivanje gorenja provedeno je u uređaju IKA® Calorimeter System C 7000 sa hladilom Cooler C 7002, proizvođača „IKA® Werke“, prikazanim na slici 3-8. Unutrašnjost kalorimetra, kako je vidljivo sa slike 3-9., sastoji se od pomične ćelije za zapaljenje, kalorimetrijskog kućišta sa ili bez poklopca, miješala, vodenog plašta, temperaturnog senzora i osjetila unutar kućišta, koja služe za zapaljenje uzorka ili su dio temperaturnog mjerila, tj. kontrolnog kruga.



Slika 3-8. *Uređaj IKA® Calorimeter System C 7000 sa hladilom Cooler C 7002.*



Slika 3-9. *Unutrašnjost kalorimetra.*

Slika 3-10. prikazuje a) već izvagan uzorak umetnut u ćeliju za zapaljenje te b) zatvorenu kalorimetrijsku posudu, s ćelijom i uzorkom, u koju se uvodi kisik pod tlakom od 3 bara.

a)  ***b)*** 

Slika 3-10. a) *Odvaga uzorka u ćeliji za zapaljenje.*

b) *Kalorimetrijska posuda u postupku punjenja kisikom pod tlakom od 3 bara.*

4. REZULTATI I RASPRAVA

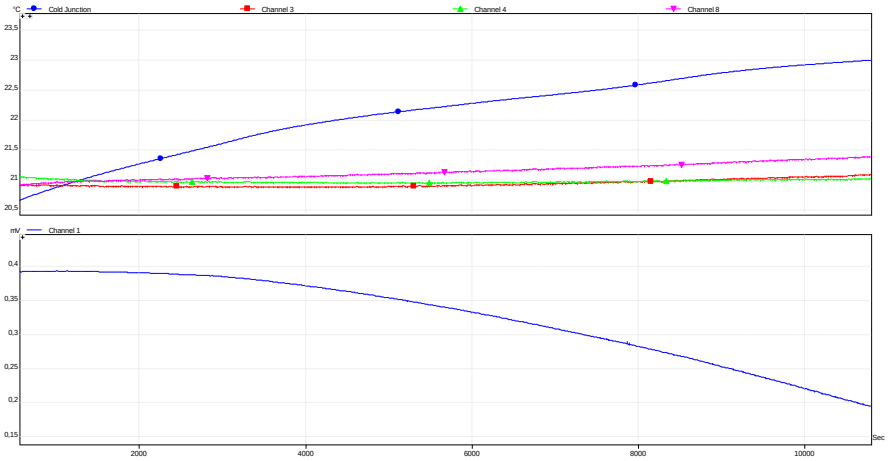
Zbog dobre kombinacije termoizloacijskih i akustičnih svojstava te atraktivnog izgleda, kompozitne ploče od drvene vune i cementa visoko su cijenjen građevni proizvod. Osim dimenzijske postojanosti, od drvolit© ploča zahtijeva se i što manji udio topljivih klorida, visok stupanj bjeline, te što manje oslobođene topline i dima u slučaju požara. Povećanjem udjela cementnog veziva u recepturi poboljšava se ponašanje ploča u požaru, ali dolazi i do povećanja gustoće, smanjenja poroznosti i termoizolacijskih svojstava te se također gubi atraktivan izgled.

Tijekom proizvodnje ovakvog materijala do poteškoća pri vezanju cementa dolazi kada se koristi procesima truljenja već zahvaćeno drvo (drveni trupci). Ovisno o količini i vrsti organskih tvari topljivih u vodi početak vezanja i očršćivanja cementa odgođen je od nekoliko sati do više dana. Tada je svakako vrlo teško osigurati uobičajenu dinamiku proizvodnje i isporuke, te se neizbježno javljaju gubitci.

Stoga su početna ispitivanja dostavljenih materijala (drvena vuna i portland-cement opće namjene, tvornica „Fragmat H d.o.o.“, Sv. Križ Začretje) išla prema određivanju utjecaja drvene vune na vezanje cementa. Vrlo brzo je uočeno da je u laboratoriju teško reproducirati uvjete proizvodnje te nisu pripravljane kompozitne ploče. Utjecaj drvene vune na vezanje cementa praćen je promjenom temperature cementne paste iz razloga što je metoda vrlo jednostavna, a mjerenje je moguće i tijekom više dana. Cementne paste pripravljene su dodatkom vode, koja je ekstrahirala drvenu vunu tijekom jednog ili više dana pri sobnoj temperaturi, bez miješanja, samo uz povremeno mućkanje.

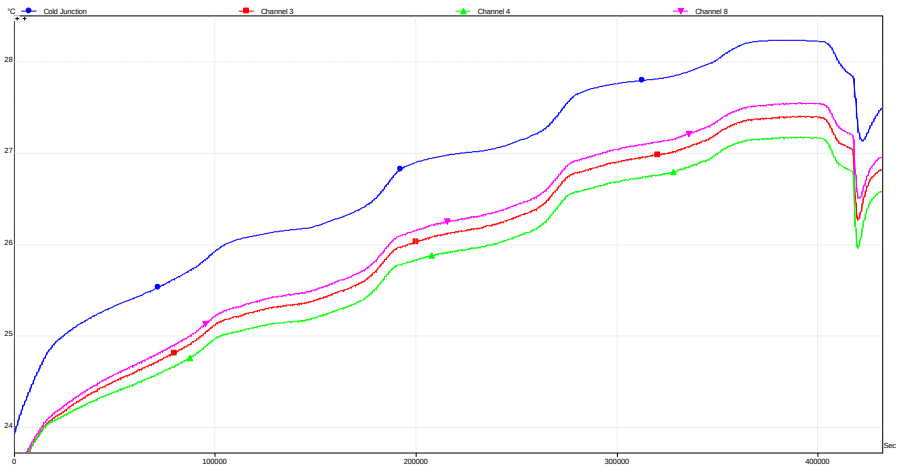
4.1. KALORIMETRIJA

Početna mjerenja u već postojećoj aparaturi (stakleno-stiroporna konstrukcija prikazana na slici 3-5.) razvijenoj tijekom kolegija „Vježbe iz inženjerstva materijala“ pokazala su određene nedostatke. Iako je aparatura dobro izolirana ekspandiranim polistirenom (stiropor), promjene temperature u laboratoriju tijekom 3h (slika 4-1.) od oko 2.5°C rezultira porastom temperature u kalorimetru od oko 0.5°C. Bazna linija (napon Peltierovog elementa) nije postojana zbog dugotrajnih prijelaznih pojava u kalorimetru, a uz dodatne poteškoće priprave uzorka prišlo se izradi nove aparature.



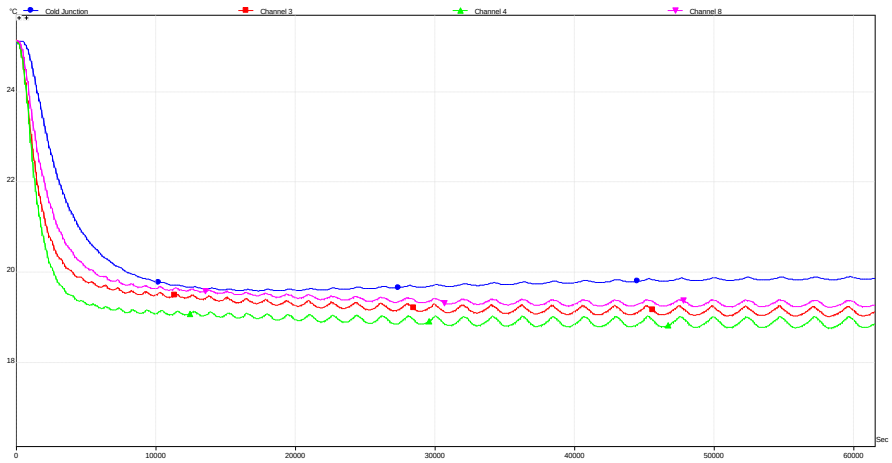
Slika 4-1. *Početna mjerenja u kalorimetru (mjerno osjetilo je Peltierov element). Vidljive su dugotrajne prijelazne pojave te neustaljena bazna linija (mjerni naponski signal u mV).*

Kako bi se što više izbjegao utjecaj promjenjive temperature okoline (laboratorija) na mjerenje temperature cementnih pasti, razvijen je masivni kalorimetar s tri radne ćelije i smješten je u komercijalni zamrzivač od 380 litara. Mjerenje temperature unutar kalorimetra tijekom četiri dana prikazano je na slici 4-2. Potrebno je napomenuti da je zamrzivač bio isključen, a tijekom četiri dana mjerenja bilo je izuzetno toplo vrijeme. Na temelju ovih rezultata slijedi da je potrebno osigurati termostatiranje zamrzivača (odbačena je mogućnost da se za termostatiranje koristi voda iz vodovodne mreže).

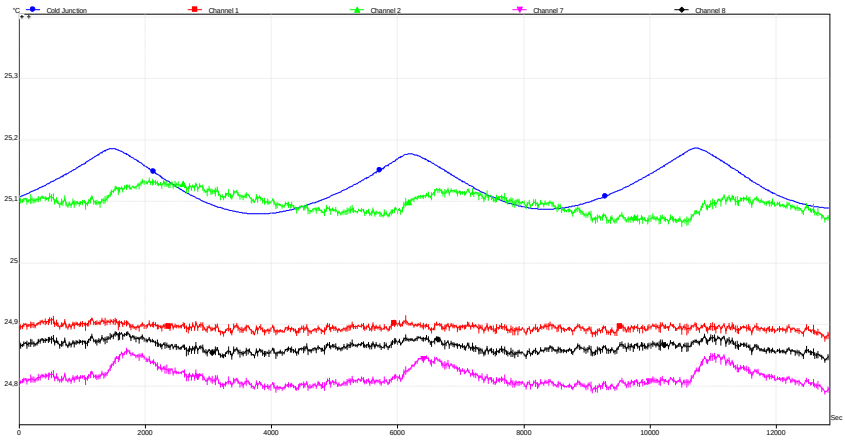


Slika 4-2. *Mjerenje temperature u kalorimetru tijekom četiri dana, smještenom unutar isključenog zamrzivača ispunjenog s 28 litara vode (zbog povećanja toplinskog kapaciteta).*

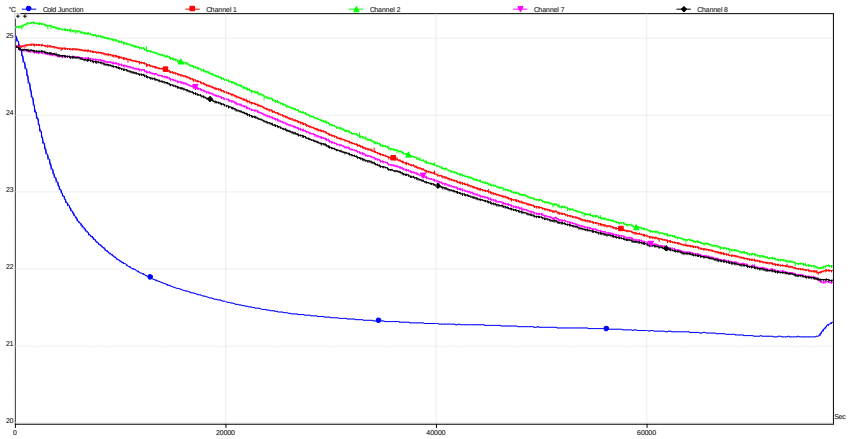
Za kontrolu temperature u zamrzivaču (postavljena na 20.0°C) korišten je jeftin i pouzdan uređaj STC-1000 (slika 3-3.) koji je optimiran za termostatiranje uređaja s kompresorskim hlađenjem (dugačak radni vijek motora i kompresora osiguran je programibilnom histerezom temperature (najmanje 0.3°C) kako se motor ne bi prečesto uključivao i isključivao). Primjer prijelazne pojave, hlađenja zamrzivača i termostata sa početne temperature oko 25°C na oko 20°C, prikazan je na slici 4-3. Zanimljivo je primijetiti da se nova radna temperatura postiže za oko 3 h (10800 s) te da se javljaju oscilacije temperature tijekom nastavka mjerenja od više od 15 h. Ove oscilacije temperature posljedica su lošeg prijelaza topline sa zraka na termistor (mjerno osjetilo uređaja STC-1000), te je u nastavku termistor zalijepljen na unutrašnju stjenku zamrzivača. To je dovelo do znatno manjih oscilacija temperature (slika 4-4.). U daljnjem su poboljšanju aparature u zamrzivač postavljena dva ventilatora kako bi se ujednačila temperatura zraka, te je kalorimetar obložen aluminijskom folijom kako bi se smanjio prijenos topline zračenjem i konvekcijom. Prijelazna pojava pri hlađenju prikazana je na slici 4-5. Usporedbom s prijelaznom pojavom na slici 4-3., vidljivo je da je smanjena izmjena topline s okolinom, pri čemu temperatura kalorimetra čak ni nakon 20 h nije postigla temperaturu okoline.



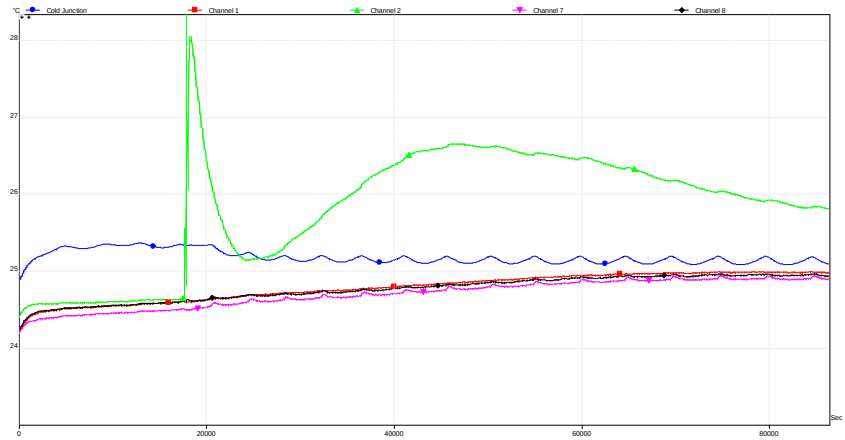
Slika 4-3. *Prijelazna pojava po uključivanju termostata STC-1000 (hlađenje s početne temperature od oko 25°C). Uočljive su oscilacije temperature do kojih dolazi zbog toga što mjerno osjetilo (termistor temperaturnog kontrolera) nije u dobrom toplinskom kontaktu s unutrašnjom metalnom stjenkom zamrzivača.*



Slika 4-4. *Oscilacije temperature u slučaju dobrog toplinskog kontakta mjernog osjetila temperature (termistora) kontrolera STC-1000 i unutrašnje metalne stjenke zamrzivača.*

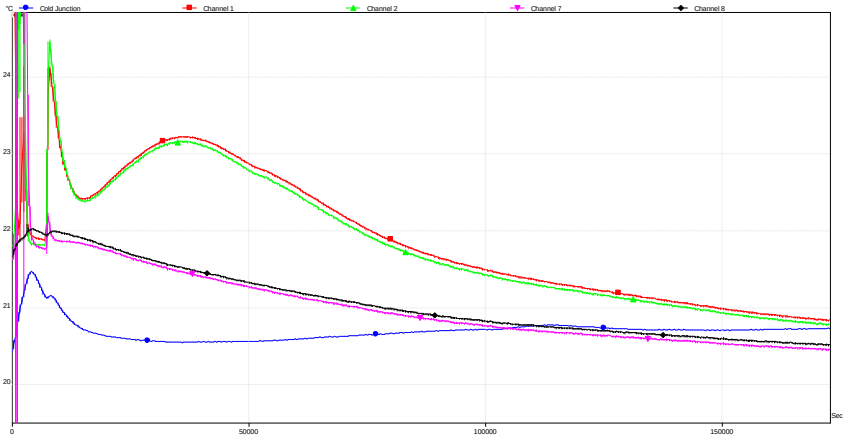


Slika 4-5. *Prijelazna pojava pri hlađenju nakon oblaganja kalorimetra aluminijskom folijom.*

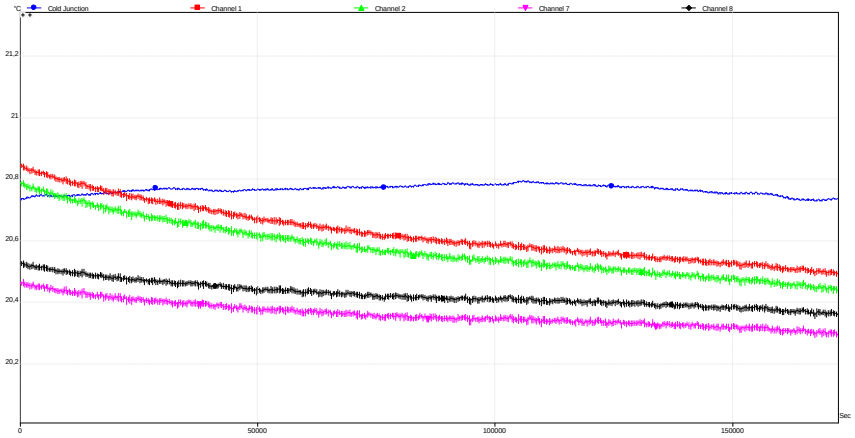


Slika 4-6. *Temperatura cementne paste tijekom vezanja i očvršćavanja cementa. Javljaju se oscilacije temperature u zamrzivaču zbog poteškoća s izvedbom aparature te se oscilacije temperature prenose i na mjernu ćeliju.*

Sve dok nije riješen problem oscilacija temperature u zamrzivaču, tipično mjerenje izgleda kao na slici 4-6. Poboljšanjem aparature, ustanovljeno je da se reakcija hidratacije cementa može pratiti čak i tijekom četiri dana, što je prikazano na slikama 4-7. i 4-8.



Slika 4-7. *Paralelno određivanje temperature tijekom hidratacije uzoraka cementne paste, prvih 48 h hidratacije.*

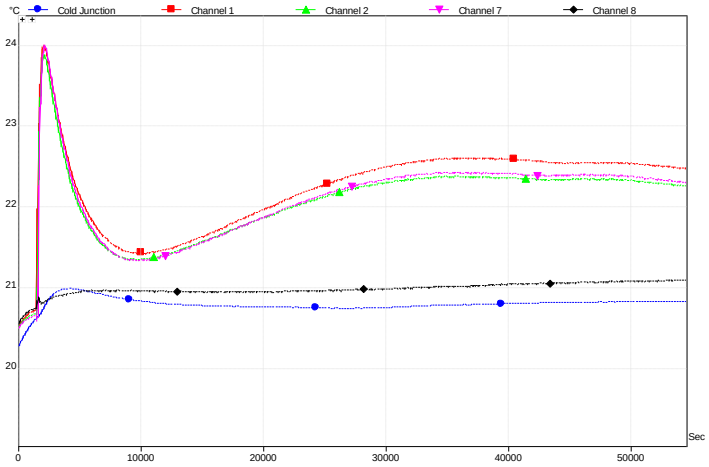


Slika 4-8. *Nastavak mjerenja temperature uzoraka cementne paste u paraleli (dva uzorka), od 48 do 96 h hidratacije.*

Pogleda li se početak mjerenja na slici 4-7., koji odgovara pripremi termoparova za mjerenje, vidljivo je da je prije mjerenja potrebno postići određeno termostatiranje svih dijelova aparature, vode i cementa, za što je potrebno više od 8 h. Mjerljivu razliku temperature između uzorka i kalorimetra moguće je pratiti više od 48 h, odnosno čak i 72 h hidratacije.

U tom smislu, osjetljivost kalorimetra je usporediva s drugim komercijalnim kalorimetrima za praćenje hidratacije cementnih materijala koji koštaju više od 480 000 kuna.

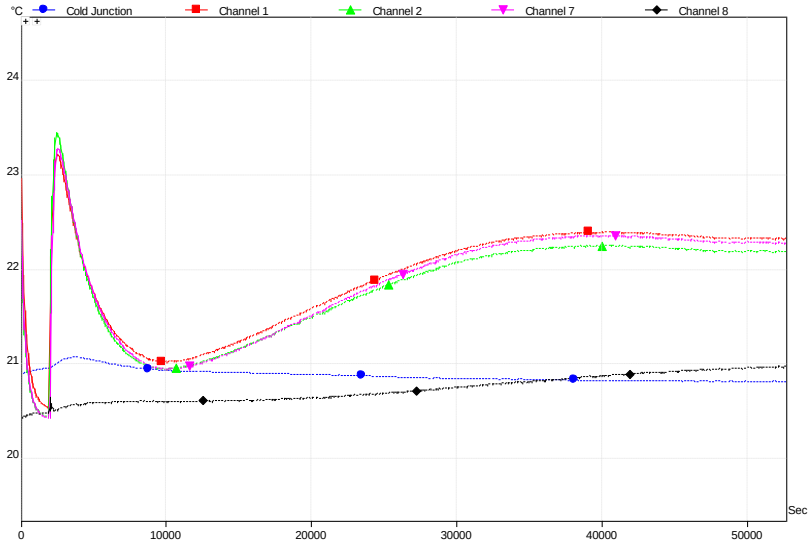
Utjecaj organskih tvari, koje je moguće ekstrahirati vodom iz drvene vune, na tijek hidratacije cementne paste prikazan je na slikama 4-9. i 4-10. (ponavljanje). Uspoređujući rezultate sa slike 4-9. i 4-10. ustanovljeno je da postoji dobra podudarnost između dva mjerenja koja su provedena na isti način, u razmaku od nekoliko dana. Također je vidljivo da količina dodanog ekstrakta (5, 10 ili 15 ml od ukupno 15 ml vode za hidrataciju 30 g cementa), ne utječe značajno ni na početni razvoj topline hidratacije po dodatku vode, ni na vrijeme početka vezanja (nastupa poslije minimuma temperature), te niti na glavni maksimum hidratacije tijekom kojeg se oslobodi najveća količina topline i dolazi do razvoja čvrstoće cementnog materijala.



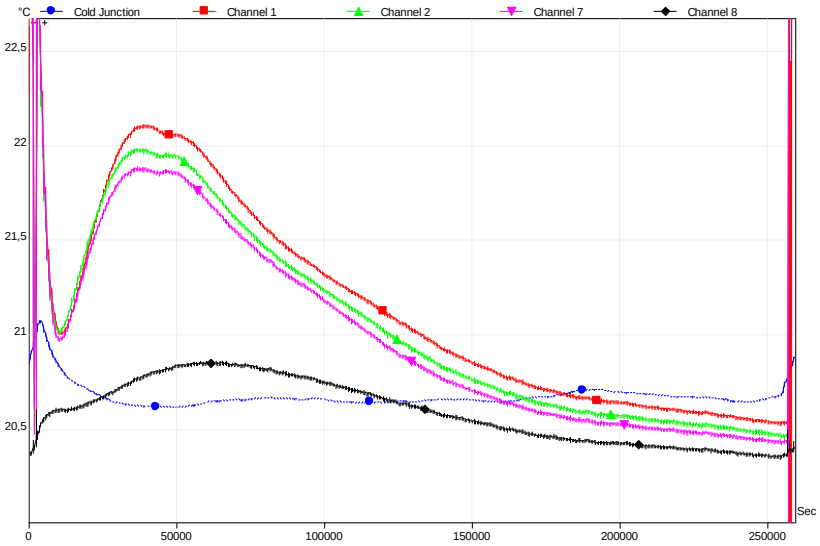
Slika 4-9. *Utjecaj organskih tvari ekstrahiranih iz drvene vune vodom pri sobnoj temperaturi na tijek hidratacije cementne paste (5 ml ekstrakta + 10 ml vode, 10 ml ekstrakta + 5 ml vode, 15 ml ekstrakta).*

Utjecaj aditiva aluminijeva hidroksida na tijek hidratacije cementne paste vidljiv je na slici 4-11. Aluminijev hidroksid je bijele boje, te na taj način pomaže postizanju bjeline materijala, a u požaru, pri povišenju temperature iznad 300°C, otpušta vodu u endotermnoj reakciji i doprinosi dobrom ponašanju materijala u požaru. Aluminijev hidroksid, kako je vidljivo sa slike 4-11., ne mijenja početne egzotermne procese po dodatku vode, no glavni je hidratacijski maksimum niži što je udio aluminijeva hidroksida veći. Ovakvo je ponašanje moguće objasniti činjenicom da što je veći udio

aluminijeva hidroksida u uzorku cementne paste, to je manji udio cementa koji oslobađa toplinu hidratacije, te je zato i manji porast temperature tijekom glavnog hidratacijskog maksimuma.

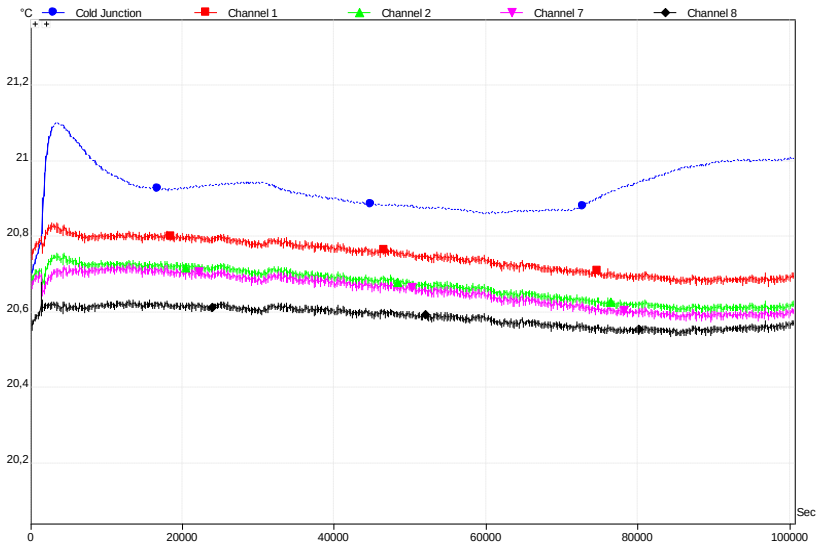


Slika 4-10. *Određivanje ponovljivosti mjerenja utjecaja organskih tvari ekstrahiranih iz drvene vune vodom pri sobnoj temperaturi na tijek hidratacije cementne paste (5 ml ekstrakta + 10 ml vode, 10 ml ekstrakta + 5 ml vode,15 ml ekstrakta).*

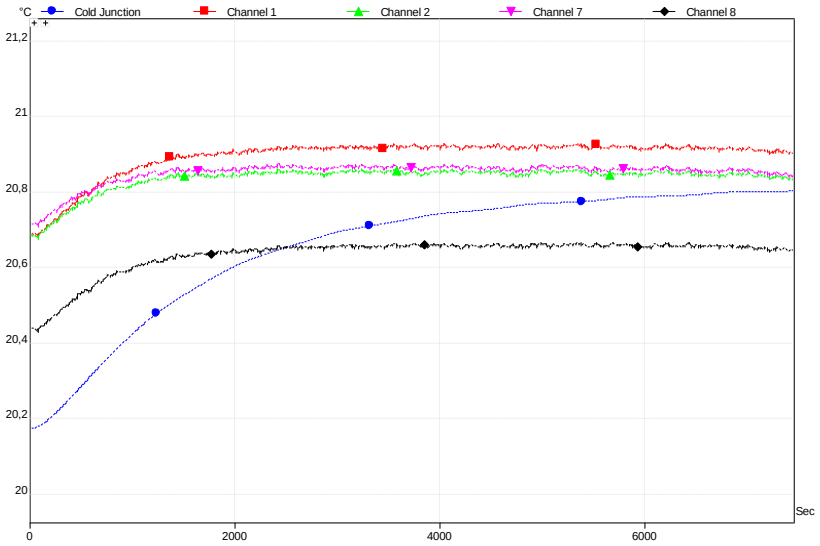


Slika 4-11. *Utjecaj dodatka aluminijeva hidroksida na tijek hidratacije cementne paste. Kanal 1 – 5% aluminijeva hidroksida, kanal 2 – 10% aluminijeva hidroksida, kanal 7 – 15% aluminijeva hidroksida (ostatak do 100% je portland-cement). Omjer mase vode prema masi cementa i aluminijeva hidroksida je 0.50.*

Trenutačni razvoj aparature (ukupna cijena svih komponenti je manja od 7000 kn) omogućuje postizanje stabilnosti temperature kalorimetra reda veličine 0.1°C/24 h (slika 4-12.) što se pokazalo dovoljnim za uočavanje trendova rezultata i izvođenje pravilnih zaključaka. Nadalje, mjerenje je ponovljivo unutar prihvatljivih granica, primjerice, proizvođači slične opreme deklariraju ponovljivost od oko +-1 %. Daljnje poboljšanje aparature (slika 4-13.) mora omogućiti mjerenje temperature bez potrebe za stalno priključenim računalom.



Slika 4-12. *Tipični tijek temperature u kalorimetru tijekom više od 24 h.*



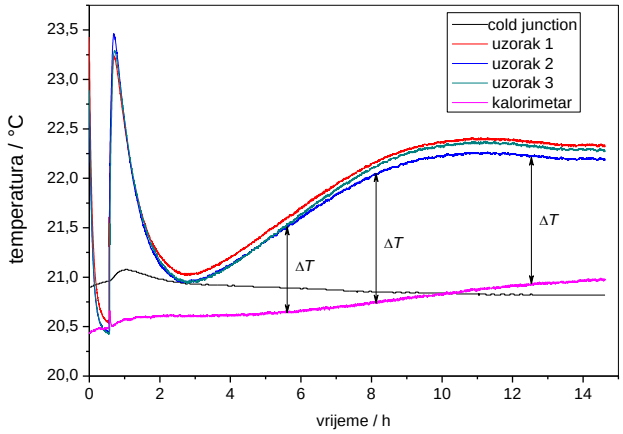
Slika 4-13. *Tipični rezultat mjerenja po uključenju uređaja za prikupljanje podataka PicoLog TC-08.*

Nadalje, pravilnim kalibriranjem aparature, što je dugotrajan i složen postupak, omogućilo bi se i kvantitativno određivanje topline hidratacije cementnih veziva. Postupak se svodi na određivanje razlike temperature između uzorka i kalorimetra (slike 4-14. i 4-15.). Ukupna količina topline oslobođene hidratacijom cementa dijelom je sadržana u materijalu uzorka i nosača uzorka (porast temperature uzorka), a ostatak se gubi u okolinu (kalorimetar) što je moguće aproksimirati Newtonovim zakonom hlađenja:

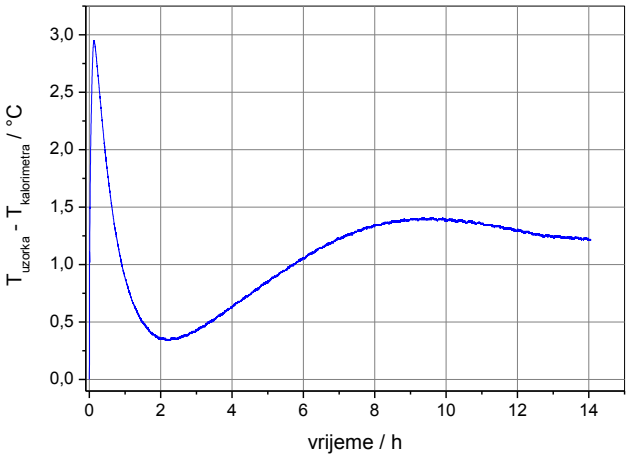
$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = K^*(T_{uz} - T_{kal}) \qquad (1)$$

Ukupna količina topline hidracije u vremenu t jednaka je sumi topline pohranjene u uzorku (i nosaču) i količine topline koja je prešla u okolinu (vrijednost određenog integrala aproksimirana je sumom):

$$Q(t) = mc\Delta T + \Sigma\, K^*(T_{uz} - T_{kal})\, \Delta t \qquad (2)$$

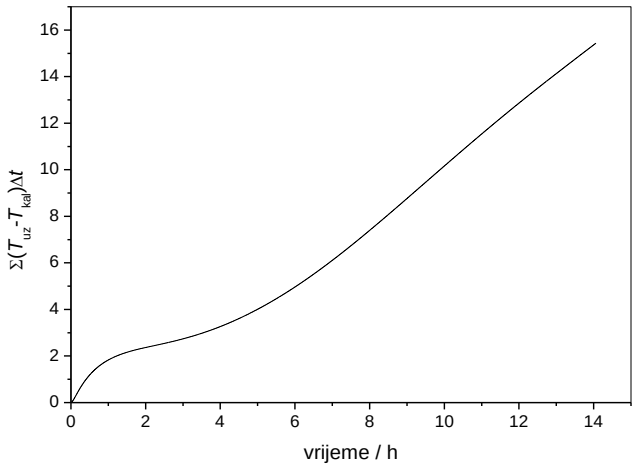


Slika 4-14. *Tipični rezultat mjerenja u razvijenoj aparaturi. U određenom vremenu t*/h*, postoji razlika temperature uzorka i kalorimetra,* $\Delta T = T_{uz} - T_{kal}$.

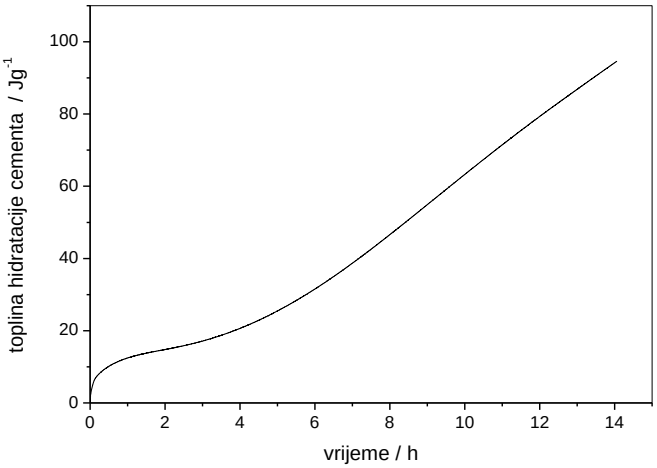


Slika 4-15. *Rezultat matematičke obrade rezultata mjerenja (krivulja je translatirana u ishodište).*

Na slici 4-16. prikazan je integral (izračunat numerički) razlike temperature uzorka i kalorimetra tijekom prvih 14 h hidratacije. Uz pretpostavku da količina topline oslobođene hidratacijom iznosi oko 100 Jg^{-1} cementa, prikazana je vrijednost specifične topline hidratacije cementa izračunata prema jednadžbi (2), uz vrijednosti konstanti: mc = 1 Jg^{-1} i K =180 $J(gKh)^{-1}$. Tijek krivulje na slici 4-17. (specifična toplina hidratacije cementa) i krivulje na slici 4-16. (integral razlike temperature uzorka i kalorimetra) vrlo je sličan zato što prvi član akumulacije topline u jednadžbi (2) vrlo malo doprinosi ukupnoj toplini hidratacije, a najizraženiji je na početku kada je i ukupna količina topline hidratacije mala.



Slika 4-16. *Rezultat matematičke obrade rezultata mjerenja (krivulja odgovara integralu podataka sa slike 4-15., gdje je numerička vrijednost integrala aproksimirana konačnom sumom).*



Slika 4-17. *Specifična toplina hidratacije cementa nakon 14 h hidratacije iznosi 95 J/g, a vrijednost konstanti u jednadžbi iznosi: mc = 1 Jg^{-1} i K = 180 $J(gKh)^{-1}$. Ove su vrijednosti samo približne, a prave je vrijednosti potrebno odrediti baždarenjem.*

Alternativa takvom dugotrajnom postupku je uzimanje cementa poznate topline hidratacije i određivanje topline hidratacije uzorka u odnosu na ovu referentnu vrijednost iz odnosa površina između temperature uzorka i temperature bazne linije.

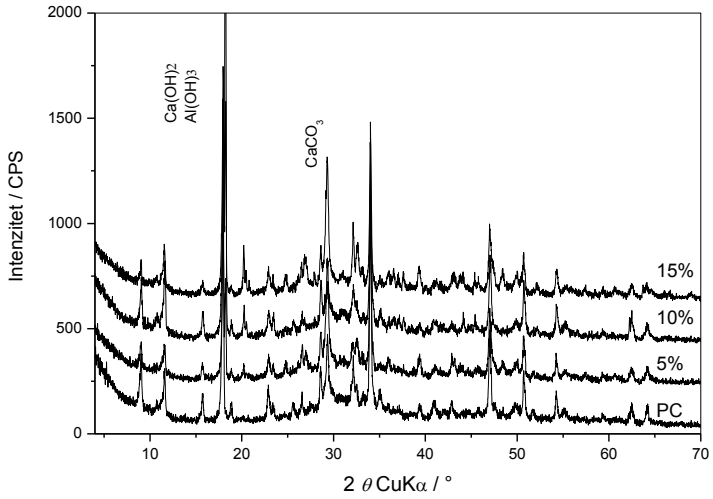
4.2. TEST GORENJA

Gornja kalorijska vrijednost kompozitne drvo-cementne ploče određena je spaljivanjem u kisiku pod tlakom (uređaj IKA® Calorimeter System C 7000 s hladilom Cooler C 7002) te iznosi 3 MJ/kg, dok gornja toplinska vrijednost drvene vune, određena na isti način, iznosi 15.4 MJ/kg. Manja specifična toplinska vrijednost, a kako je vidljivo iz tablice 4-1., posljedica je manjeg udjela gorivih tvari (drveta) u drvo-cementnoj ploči. Daljnje je smanjenje toplinske vrijednosti moguće postići smanjenjem udjela drveta u kompozitnoj ploči, no pri tome dolazi do povećanja gustoće materijala, smanjenja poroznosti, povećanja toplinske vodljivosti te narušavanja estetskog izgleda gotovog materijala.

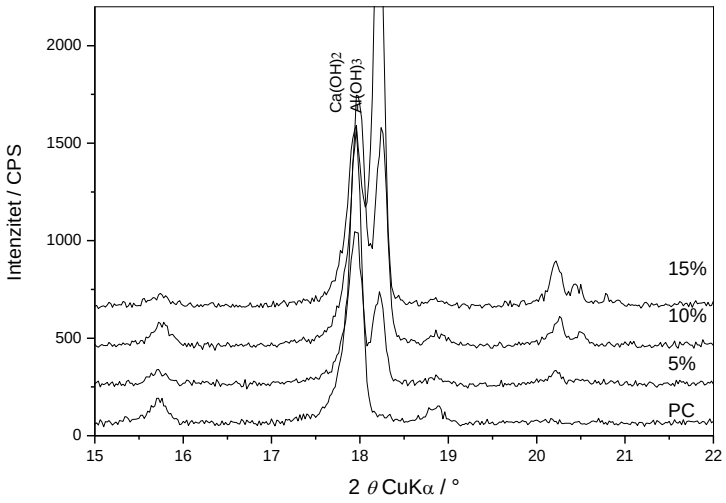
Tablica 4-1. *Gornja i donja toplinska vrijednost drvene vune i drvolit® ploče.*

UZORAK	Gornja toplinska vrijednost / Jg^{-1}	Donja toplinska vrijednost / Jg^{-1}
drvena vuna	15279 15826	12598 14098
drvolit®	3072 3048	2611 2615

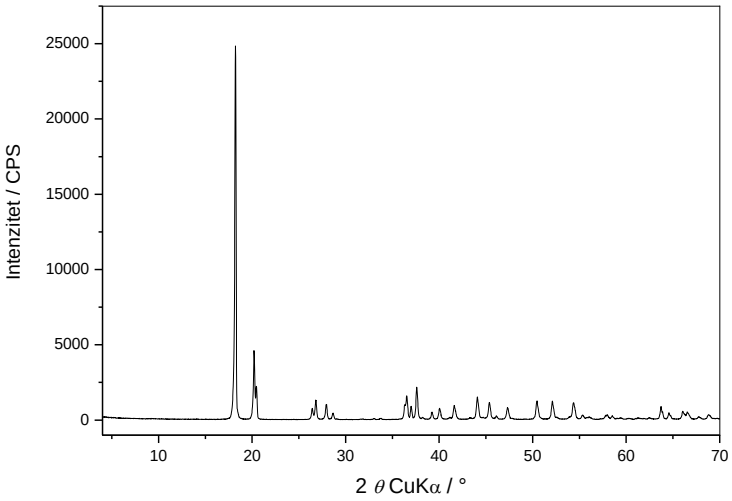
4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJA



Slika 4-18. *Rezultati rendgenske difrakcije praha uzoraka očvrslih cementnih pasti starosti 56 dana. Na difraktogramima je označen difrakcijski maksimum $Ca(OH)_2$, aluminijeva hidroksida i kalcita. Uzorci sadrže 0, 5, 10 i 15% aluminijeva hidroksida.*



Slika 4-19. *Detalj difraktograma sa slike 4-18. Vidljiv je sve veći difrakcijski maksimum aluminijeva hidroksida koji je djelomično prekloplјen s difrakcijskim maksimumom $Ca(OH)_2$. Uzorci sadrže 0, 5, 10 i 15% aluminijeva hidroksida.*



Slika 4-20. *Rezultat rendgenske difrakcije praškastog uzorka aluminijeva hidroksida upotrijebljenog za pripravu uzoraka cementnih pasti sa 5, 10 i 15% mas. dodatka aluminijeva hidroksida.*

Mineraloški sastav očvrsle cementne paste starosti 56 dana, te cementnih pasti pripravljenih zamjenom dijela cementa aluminijevim hidroksidom (5, 10 i 15% mas.), analiziran je metodom rendgenske difrakcije praha.

Rezultati su prikazani na slici 4-18. Nije uočen nastanak nove mineralne faze zato što je dodani aluminijev hidroksid u ovom sustavu slabo reaktivan. To je posebice vidljivo iz detalja difraktograma prikazanog na slici 4-19., gdje je vidljiv sve veći difrakcijski maksimum aluminijeva hidroksida djelomično preklopljen s difrakcijskim maksimumom $Ca(OH)_2$, koji nastaje hidratacijom portland-cementa. Na slici 4-20. prikazan je difrakcijski maksimum čistog aluminijevog hidroksida upotrijebljenog za pripravu cementnih pasti veće bjeline. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima kalorimetrijskih mjerenja prikazanim na slici 4-11.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražena je hidratacija portland-cementa uz dodatak aluminijeva hidroksida i vodenog ekstrakta drvene vune s ciljem doprinosa boljem razumijevanju fizikalno-kemijskih procesa pri proizvodnji drvo-cementnih kompozitnih ploča, cijenjenog građevnog materijala. Spaljivanjem u kisiku pod tlakom određena je gornja toplinska vrijednost drvo-cementnih ploča od oko 3 $MJkg^{-1}$, dok drvena vuna prilikom gorenja oslobađa oko 15.4 $MJkg^{-1}$. Manja specifična toplinska vrijednost posljedica je manjeg udjela gorivih tvari (drveta) u drvo-cementnoj ploči. Daljnje smanjenje toplinske vrijednosti moguće je postići smanjenjem udjela drveta u kompozitnoj ploči, no pri tome dolazi do povećanja gustoće materijala, smanjenja poroznosti, povećanja toplinske vodljivosti te narušavanja estetskog izgleda gotovog materijala. Razvijena je aparatura za praćenje temperature cementnih pasti tijekom hidratacije, dovoljno osjetljiva da je hidrataciju moguće pratiti i više od 72 h. Na temelju rezultata rendgenske difrakcijske analize i praćenja hidratacije, ustanovljeno je da se aluminijev hidroksid u cementnoj pasti nakon 56 dana hidratacije ponaša kao gotovo inertno punilo. Ustanovljeno je da vodeni ekstrakt drvene vune ne mijenja hidrataciju portland-cementa, posebice ne dolazi do usporavanja procesa vezanja i očvršćivanja cementne paste. Daljnji razvoj aparature za praćenje hidratacije cementa mora poboljšati kontrolu temperature procesnog prostora, te mjerenje provoditi neovisno o računalu. Obradom podataka mjerenja, nakon što se baždarenjem odrede vrijednosti toplinskog kapaciteta uzorka i koeficijent prijelaza topline s uzorka na okolinu, moći će se kvantitativno odrediti toplina hidratacije cementnih veziva.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

c / ms^{-1} – brzina svjetlosti

C-S-H – kalcij silikatni hidrat

CsH_2 – gips, $CaSO_4 \times 2\ H_2O$

C_2S – dikalcij silikat, $2\ CaO \times SiO_2$

C_3A – trikalcij aluminat, $3\ CaO \times Al_2O_3$

C_4AF – tetrakalcij aluminat ferit, $4\ CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$

D / m – promjer

K / $J(Kgh)^{-1}$ – koeficijent toplinske vodljivosti, jednadžba (2)

L / m – duljina

m / g – masa

mas % - masni udio

MFA – eng. *microfibril angle*, mikrofibrilni kut

P – primarna stjenka

p / bar – tlak

Q / Jg^{-1} – specifična količina topline

S1, S2, S3 – sekundarne stjenke

t / h – vrijeme

T / K – temperatura

T_{kal} / K – temperatura kalorimetra

T_{uz} / K – temperatura uzorka

U / V – napon

V / ml – volumen

ΔT / K – promjena temperature

$\sum$ - suma

7. LITERATURA

1) Užar, J. 2013. *Drvo – materijal u suglasnosti s prirodom*. Tehnički glasnik 7, **3**, 258-262 str.
2) Dokšanović, T.; Farkaš, M.; Njegovanović, N. 2012. *Tržišna prihvatljivost građevinskog materijala s malim udjelom ugljika – dio I: Materijali i mogućnosti smanjenja utjecaja na okoliš.* Tržišna prihvatljivost građevinskog materijala s niskim udjelom ugljika **5.** 1-20 str.
3) Kats, B.2001. *Optimale Parameter der Wärmebahandlung von zementgebundenen Holzspanplatten.* Holz als Roh- und Werkstoff, **58**. 408-414 str.
4) Ansell, M.P. 2011.*Wood- a 45th anniversary review of JMS papers. Part 1: The wood cell wall and mechanical properties*. J Mater Sci **46**. 7357-7368, DOI 10.1007/s10853-011-5856-2
5) http://bonsai-zen.hr/osnove_botanike/ **(pristup 18.7.2016.)**
6) Bogadi, V. 2014. *Izrada i kalibracija laboratorijskog kalorimetra*. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
7) Đureković, A. 1996. *Cement, cementni kompozit i dodaci za beton"*. Školska knjiga. Zagreb.
8) Bijelić, N. 2009. *Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima*. Sveučilište u Zagrebu. Građevinski fakultet. Zagreb.
9) Shah, V.; Joseph, A.;M.; Bishnoi S. Durability Characteristics of Sustainable Low Clinker Cements: A Review. *Calcined Clays for Sustainable Concret, RILEM Bookseries* **10**, DOI 10.1007/978-94-017-9939-3_65
10) Kuntarić, N. 2005.*Utjecaj klorida zemnoalkalijskih kovina na aluminatni cement***.** Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
11) Matusinović, T. 2001. *Inženjerstvo mineralnih veziva*. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
12) Jirouš-Rajković, V.; Miklečić, J. 2009. *Usporivači gorenja drva*. *Drvna industrija **60** (2)* 111-121 str.
13) Macan, J. 2013.*K ompozitni materijali- interna skripta.* Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.

14) Fehr, R. L. 2009. *Guide to Building Energy Efficient Homes In Kentucky and Mixed Humid Climate Zone 4.* University of Kentucky, first edition.
15) Hermawan, D.; Toshimitsu, H.; Umemura, K.; Kawai, S.; Nagadomi W.; Kuroki Y. 2001. *Rapid production of high- strength cement- bonded particleboard using gaseous or supercritical carbon dioxide*. J Wood Sci **47**. 294-300 str.
16) Papadopoulos, A. N.; Ntalos, G.A.; Kakaras, I. 2006. *Mechanical and physical properties of cement- bonded OSB.* Holz als Roh- und Werkstoff **64.** 517-518 str.
17) Lužaić, N. 2007. *Toplina hidratacije cementnog materijala.* Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
18) Sabo, S. 2010. *Izrada diferencijalnog kalorimetra za određivanje hidratacije cementa.* Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
19) International standard **ISO 1928:2009** (E). 2009. *Solid mineral fuels- Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value.* Third edition.
20) Galović, A. 2002. *Termodinamika I.* Stega tisak. Zagreb.

8. ŽIVOTOPIS



Rođena 3. siječnja 1991. u Zagrebu, pohađala OŠ Ljudevita Gaja i OŠ Antuna Augustinčića u Zaprešiću. Od 2005. do 2009. godine pohađa Klasičnu gimnaziju u Zagrebu te ju vrlo dobrim uspjehom i završava. Godine 2009. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Akademski naziv sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva, univ.bacc.ing.cheming., stječe u rujnu 2014. godine obranivši završni rad na temu „Korozija ortodontskih žica u umjetnoj slini“, a pod mentorstvom dr. sc. Helene Otmačić Ćurković, doc. Krajem 2010. godine, u sklopu natječaja za najbolje studentske projekte iz područja kemije, kemijskog inženjerstva, procesnog strojarstva te energetike i zaštite okoliša, koji su raspisali INA d.d. i „Jutarnji list“, EPH d.o.o, dobiva stipendiju za rad na temu **„Recikliranje asfalta po hladnom postupku (uz dodatak geocreta)“.**