

Utjecaj usporivača na hidrataciju portland cementa

Reiter, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:694687>

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

Ana Reiter

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Reiter

**UTJECAJ USPORIVAČA NA HIDRATACIJU
PORTLAND CEMENTA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2018.

*Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine
2017./2018.*

Zahvala:

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na ukazanom povjerenju, prenesenom znanju, podršci i prijateljskom pristupu tijekom izrade ovog diplomskog rada, te prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na savjetima, pomoći i susretljivosti prilikom svakog mog posjeta.

Zahvaljujem svojim prijateljicama Moniki, Sarah i Ani P., bez kojih, vjerujte mi, nikako ne bih stigla do ovog cilja. Hvala bratu i sestri koji su uvijek vjerovali u mene i znali da će se ovo ostvariti, te mom djedu Perici koji je sad posebno ponosan. Bono, tebi hvala na svojoj ljubavi i strpljenju koje mi daješ.

I naposljetku najveće hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje te mi bili bezuvjetna potpora, pomoć i snaga u lakim i teškim situacijama. Hvala im na razumijevanju i neizmjerne količini ljubavi koju mi daju. Tijekom studija uvijek su bili uz mene, poticali me i pomagali mi nositi se sa svim problemima koje studiranje nosi.

Hvala Vam!

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj komercijalnog usporivača vezanja Cementol Retard R2 na hidrataciju portland cementa. Hidratacijska aktivnost uzoraka praćena je metodom kalorimetrije. Karakterizacija uzoraka provedena je rendgenskom difrakcijskom analizom. Određivan je razvoj čvrstoća na tlak i savijanje pripremljenih uzoraka tijekom 3, 7 i 28 dana hidratacije, te je ustanovljena korelacija postignutih tlačnih čvrstoća i napredovanja hidratacije.

Ključne riječi: Usporivač vezanja, kalorimetrija, rendgenska difrakcija, čvrstoća na tlak i savijanje.

ABSTRACT

In this thesis influence of commercial retarder Cementol Retard R2 on portland cement hydration has been investigated. Hydration activity of samples by calorimetry method has been monitored. Characterization of the samples by X-ray diffraction analysis has been performed. Strength of pressure and bending of prepared samples during the 3, 7 and 28 days of hydration has been determined, and the correlation of the achieved compressive strength and hydration progression has been established.

Keywords: Retarder, calorimetry, X-ray diffraction, strength of pressure and bending.

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	CEMENT	2
2.1.1	Podjela cementa	3
2.1.2	Oznake spojeva u kemiji cementa	4
2.1.3	Portland cement	5
2.1.4	Hidratacija cementa	8
2.1.5	Hidratacija C_3S -a	9
2.1.6	Hidratacija C_2S	10
2.1.7	Hidratacija C_3A i C_4AF	10
2.1.8	Hidratacija portlandskog cementa kao složenog kompozita.....	11
2.1.9	Osobine cementa povezane s hidratacijom.....	13
2.1.10	Parametri koji utječu na hidrataciju.....	14
2.2	USPORIVAČI.....	15
2.2.1	Kemijski tipovi usporivača	15
2.2.2	Utjecaj usporivača na hidrataciju C_3S	16
2.2.3	Utjecaj usporivača na hidrataciju C_3A i C_4AF	16
2.2.4	Utjecaj usporivača na hidrataciju portland cementa	17
2.2.5	Mehanizam djelovanja usporivača	18
2.2.6	Učinci i primjena usporivača	19
2.3	MEOTDE ISPITIVANJA.....	21
2.3.1	Kalorimetrija.....	21
2.3.2	Mikrokalorimetrija.....	25
2.3.3	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	27

2.3.4	Određivanje čvrstoće	30
3	EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1	MATERIJALI	32
3.2	POSTUPAK RADA	32
3.2.1	Mjerenje temperature	32
3.2.2	Određivanje čvrstoće	37
4	REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1	ISPITIVANJE ČVRSTOĆA	39
4.2	KALORIMetriJA	41
4.3	RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA	46
5	ZAKLJUČAK	50
	LITERATURA	51
	POPIS SIMBOLA	53
	POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU	54
	ŽIVOTOPIS	55

1 UVOD

Tijek oslobađanja topline hidratacije u cementnom kompozitu (portland cement-voda-komercijalni usporivač vezanja) je vrlo važan parametar jer služi za proračun temperaturnih promjena i pokazatelj je napretka hidratacije cementa. Brzina kojom se odvijaju reakcije hidratacije povezane su s brzinom kojom se oslobađa toplina hidratacije. Razlog različitosti brzina reakcija su: kemijski sastav cementa, finoća mliva cementa, vodo-cementni omjer, temperatura na kojoj se odvija reakcija i prisutnost dodataka.

Usporivači vezanja odgađaju početak vezanja cementa. Upotrebljavaju se u slučajevima kada se beton transportira na veće udaljenosti ili se izbjegava nastajanje radnih rešetki pri betoniranju sloja na sloj betona. Usporivači malo usporavaju porast ranih čvrstoća betona, ali kasnije čvrstoće su jednake onima od etalona. Vezanje mješavine s dodatkom usporivača trebalo bi početi nakon 90 minuta ili kasnije poslije početka referentne mješavine, a kraj vezanja smije biti najmanje 360 minuta nakon kraja vremena vezanja referentne mješavine.

Tlačna čvrstoća mješavine s dodatkom koja se ispituje, mora nakon sedam dana hidratacije dostići najmanje 80%, a nakon 28 dana najmanje 90% tlačne čvrstoće referentne mješavine. Kriteriji za vezanje cementne paste propisuju početak vezanja za najmanje 60 minuta, ali najviše 120 minuta. Vrijednosti čvrstoća se mijenjaju sa različitim vodocementnim omjerom v/c, ali je potrebno da čvrstoća morta sa usporivačem nakon 28 dana postigne 95% vrijednosti čvrstoće etalon-morta.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 CEMENT

Cement je skupno ime za sva veziva s izrazito hidrauličnim svojstvima, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svejedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom. Riječ cement dolazi od latinskih riječi „*caedere*“ što znači lomiti i „*lapidem*“ što znači kamen. Reakcija s vodom daje stabilne ili netopljive produkte. To je najvažnije mineralno vezivo, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton.¹



Slika 1. Cement²

Cement je vezivni materijal koji se koristi u građevinarstvu, a dobiven je usitnjavanjem i pečenjem lapora i vapnenca u fini prah (Slika 1). Lapor i vapnenac su sedimentne stijene. Lapor je nastao čvrstim povezivanjem glina pomoću vapnene otopine, a vapnenac taloženjem. Vapnenac je sastavljen od minerala kalcita i drugih minerala poput gline, dijaspora, limonita, hematita, kremenca, cirkona i granita. Cement je dakle, praškasti materijal, koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u očvrslu cementnu pastu ili cementni kamen.³ Na taj način postepeno razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva, koja omogućavaju povezivanje zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona. Koristi se za dobivanje mortova, žbuka i betona. Postoje dvije odvojene faze kemijskih promjena tijekom procesa transformacije od osnovnih sirovina do očvrslule cementne paste. U prvoj fazi, proizvodnji, sirovine se sinteriraju, pri čemu nastaju spojevi cementa, a u drugoj fazi, hidrataciji, cement sa vodom hidratizira da bi tvorio čvrstu ili hidratiziranu cementnu pastu.⁴

2.1.1 Podjela cementa

1) Cementi se prema svojem **mineralnom sastavu** mogu podijeliti u dvije skupine:

- silikatni cementi,
- aluminatni cementi

Silikatni cementi dobivaju se pečenjem lapora i vapnenca. To su oni cementi kod kojih su glavni minerali klinkera silikati, a prema sastavu se mogu podijeliti u podgrupe:

- portland cement,
- portland cement s dodacima,
- pucolanski cement,
- metalurški cement,
- miješani cement,
- bijeli cement

Aluminatni cementi dobivaju se pečenjem boksita i vapnenca, a koriste se pri izradi vatrostalnih betona kao i pri betoniranju na vrlo niskim temperaturama. Kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminatne.

2) Prema **namjeni** cementi se dijele na:

- cimente opće namjene u koje spada većina silikatnih cementa
- cimente posebne namjene ili specijalne cimente gdje spadaju
 - cementi niske toplinske hidratacije,
 - sulfatno otporni cementi,
 - bijeli cement,
 - aluminatni cementi

2.1.2 Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside koji tvore te spojeve. Oznake za glavne okside navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Skraćeno označivanje oksida portland-cementa

Oksidi	Oznaka
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
TiO ₂	T
SO ₃	S
K ₂ O	K
Na ₂ O	N
MgO	M
P ₂ O ₅	P
H ₂ O	H

Na temelju ovih skraćenih simbola kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata piše se:

Tablica 2. Skraćeno označavanje osnovnih minerala portland-cementa

Minerali	Oznaka
3CaO×SiO ₂	C ₃ S
2CaO×SiO ₂	C ₂ S
3CaO×Al ₂ O ₃	C ₃ A
4CaO×Al ₂ O ₃ ×Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
4CaO×3Al ₂ O ₃ vSO ₃	C ₄ A ₃ S
3CaO×2SiO ₂ v3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
CaSO ₄ ×2H ₂ O	CSH ₂

2.1.3 Portland cement

Proizvodnja portlandskog cementa osniva se na uspostavljanju i održavanju što je moguće više točnih odnosa između bazičnih i kiselih komponenti sirovine, njihovog mljevenja, pažljivog miješanja i pečenja do sinteriranja na temperaturi od 1400° C do 1450° C.

Osnovne sirovine za proizvodnju cementa su lapori s povećanim udjelom karbonata, te glinoviti pijesci, pri čemu su minerali glina iz frakcije pijeska nositelji oksida Si, Al i Fe. Prema načinu prerade sirovine razlikuju se 4 glavna tehnološka procesa proizvodnje u industriji cementa: suhi, polusuhi, polumokri i mokri. U suhom postupku sirovinška mješavina oksida iz koje se dobiva klinker odlazi na termičku obradu u obliku fino samljevenog praha tzv. sirovinskog brašna. Prije ulaska u rotacijsku peć, gdje nastaje klinker, homogenizira se u silosu za homogenizaciju i zagrijava u izmjenjivaču topline gdje se odvija i kalcinacija. U Našicecementu d.d. Našice klinker se proizvodi suhim postupkom proizvodnje čija postrojenja su prikazana na slikama 2 i 3.

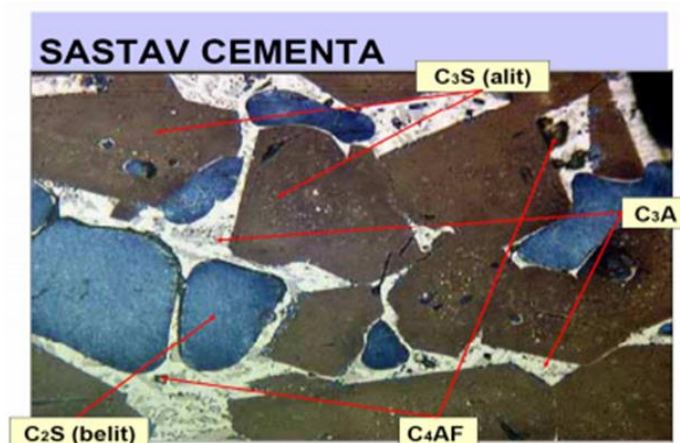


Slika 2. Našicecement d.d. Našice



Slika 3. Prikaz postrojenja za suhi postupak proizvodnje cementa u Našicecementu d.d. Našice

Glavne mineralne faze portland-cementnog klinkera su: alit, belit, aluminatna i feritna faza.

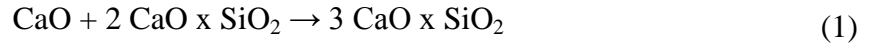


Slika 4. Osnovni minerali cementnog klinkera

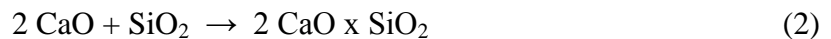
Tablica 3. Glavni mineralni konstituenti (i njihov udio) u portland cementu⁵

Komponenta	Naziv faze	Skraćeni prikaz	Formula	w, (mas. %)
Trikalcijev silikat	alit	C ₃ S	3CaO×SiO ₂	60 - 70
Dikalcijev silikat	belit	C ₂ S	2CaO×SiO ₂	10 - 20
Trikalcijev aluminat	aluminat	C ₃ A	3CaO×Al ₂ O ₃	5 - 10
Tetrakalcijev alumo ferit	ferit	C ₄ AF	4CaO×Al ₂ O ₃ ×Fe ₂ O ₃	3 - 8

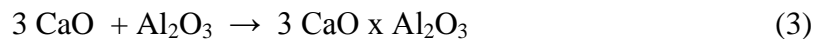
Alit (C₃S) je najvažniji i najzastupljeniji konstituent portland cementnog klinkera koji obično kristalizira u monoklinskom sustavu. Stabilan je između 1200-1900° C. Razvija 50% topline hidratacije i nosilac je mehaničke čvrstoće. Brzo otvrdnjava, najveći dio čvrstoće postiže već nakon sedam dana. Vrlo brzo hidratizira te kod hidratacije daje slobodno vapno, pa su alitni cementi osjetljivi na štetna djelovanja kiselina. Nastaje na 1250-1450° C reakcijom prethodno nastalog belita sa CaO.



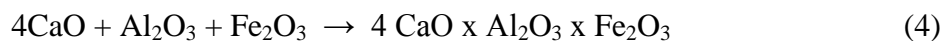
Belit (C₂S) je poznat u 4 modifikacije: α-C₂S, α'-C₂S, β-C₂S i γ-C₂S. Jedino je β-C₂S uobičajen konstituent portlandskog cementnog klinkera. Kristalizira u monoklinskom sustavu. Stabilan je između 1150-675° C. Sporo reagira s vodom i slabo doprinosi razvoju čvrstoće unutar 28 dana, ali je važan za kasniji prirast čvrstoće. Razvija relativno malo topline hidratacije. Nastaje reakcijom na temperaturi od 1100° C do 1200° C.



Aluminat (C₃A) trenutno reagira s vodom što uzrokuje vrlo brzo vezanje ako nije dodan regulator vezivanja. Doprinosi ranoj čvrstoći (visoka toplina hidratacije). Odgovoran je za nastajanje cementnog bacila. Reakcijom sa sulfatima stvara etringit, što je nepovoljno za uvjete izloženosti jakoj sulfatnoj okolini. Stoga je za sulfatootporne cemente potrebno smanjiti količinu aluminata. Nastaje na 1100-1200° C.



Za ferit (C₄AF) se pretpostavlja da se sastoji od kristala mješanaca i to C₂A i C₂F. Ima ulogu topitelja, snižava točku sinteriranja, korigira loša svojstva alita. Tali se kod 1410° C. Razvija vrlo visoku toplinu hidratacije. Reagira s vodom dosta brzo, ali ne kao C₃A. Nema značajnijeg utjecaja na svojstva, osim na boju (više ferita → sivi cement; manje ferita → svjetliji cement). Nastaje na 1100-1200° C.⁶



2.1.4 Hidratacija cementa

Kada se cementu doda voda, svaka njegova komponenta podliježe hidrataciji, tj. nizu reakcija iz kojih slijedi formiranje produkata hidratacije, razvijanje topline i transformiranje obradive cementne paste u kruti materijal koji se naziva cementni kamen. Stvrdnjavanje koje je posljedica međusobnog ispreplitanja produkata hidratacije označava se kao vezanje. Istovremeno se odvija niz kompleksnih reakcija različite brzine, koje međusobno utječu jedna na drugu. Portlandski cement je složeni kompozit i proces njegove hidratacije je vrlo kompliciran. Da bi se razumjela hidratacija cementa potrebno je poznavati reakcije hidratacije četiri glavna minerala klinkera jer svaki od njih specifično reagira s vodom pri čemu nastaje niz produkata hidratacije što za posljedicu ima otvrdnjavanje cementne paste.

Teorije hidratacije

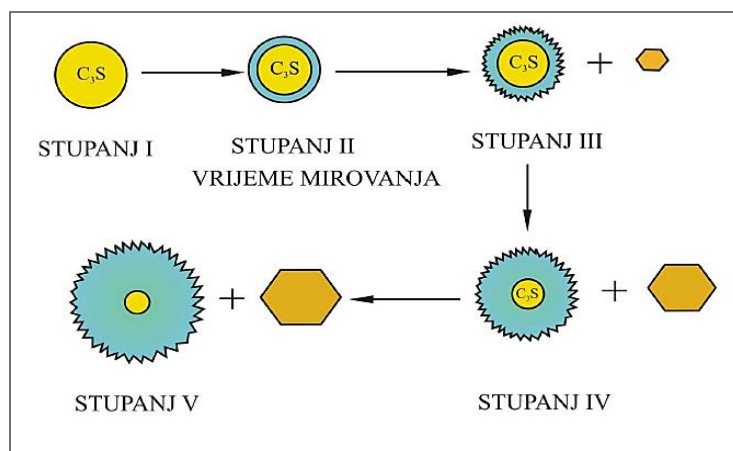
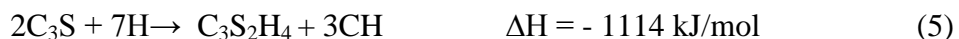
Krajem 19.stoljeća La Chatelier je postavio prvu teoriju hidratacije cementa. Proces hidratacije cementa pripisao je kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz njihove prezasićene otopine, a tvrdoću i čvrstoću cementne paste postojanju adhezijskih sila među kristaliciima tih hidratiziranih cementnih faza.

Michaelisova hipoteza (druga teorija) govori o postojanju koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Djelovanjem vode na cement razvijaju se dva tipa reakcija. Prvi tip uključuje otapanje nehidratiziranih konstituenata PC i taloženje različitih produkata iz nastale otopine. Drugom tipu pripisuje se proces očvršćivanja koji se odvija kad otopina kalcijevog hidroksida počinje djelovati na kalcijem osiromašene silikate, uslijed čega se stvaraju teško topljivi gelasti produkti koji pune pore cementne paste. U daljnjoj fazi reakcije unutrašnjost nehidratiziranog cementa izvlači vodu iz mekog i vlažnog gela te se tako stvara čvrsta masa koja je nosilac svojstava očvrsnule paste.⁷

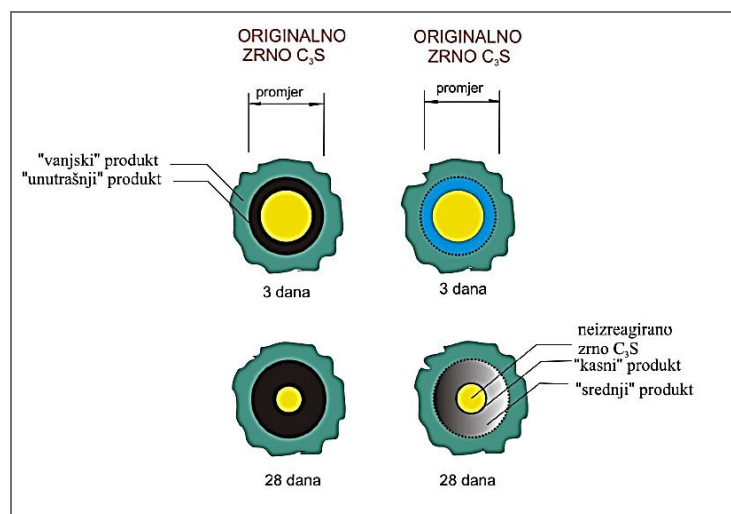
Koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije objavljuje Bajkow 1930. godine, prema kojoj se sve tvari mogu iz zasićenih otopina pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Ova teorija interpretira hidrataciju cementa kroz nekoliko faza, počevši od kvašenja preko stvaranja intermedijera, preko gela do konačnog stanja i tako povezuje kristalizacijsku teoriju s koloidnom i daje daljnji doprinos u objašnjavanju procesa hidratacije.

2.1.5 Hidratacija C₃S-a

Reakcijom alita s vodom oslobađa se kristaličan Ca(OH)₂ i slabo kristaličan, gotovo amorfan C-S-H produkt. Ca(OH)₂ se naziva portlandit jer ima istu strukturu kao i prirodni mineral. Prisutan je u obliku velikih nakupina kristala. C-S-H je produkt čiji sastav varira, odnosi Ca/Si i H₂O/Si nisu stalni i ovisе o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacije. Ovo je glavna vezujuća faza u portlandskom cementu i kvantitativno najznačajniji produkt hidratacije.



Slika 5. Shematski prikaz hidratacije C₃S-a



Slika 6. Shematski prikaz hidratacije zrnca C₃S i stvaranje produkta C-S-H ⁸

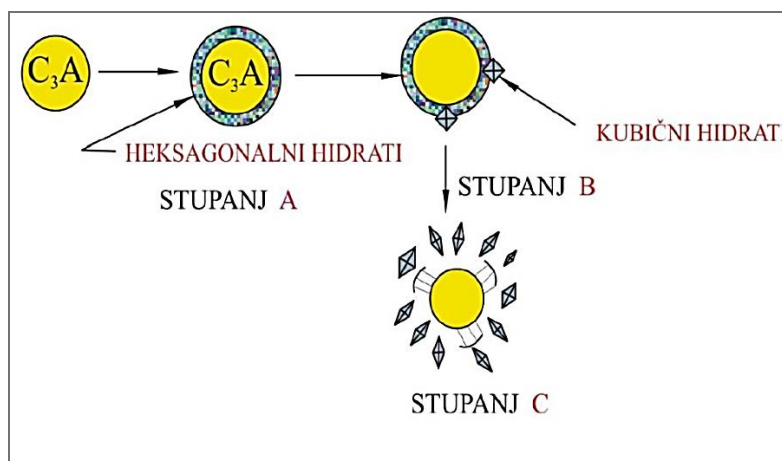
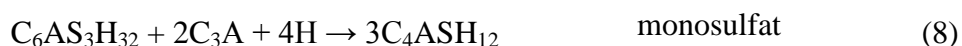
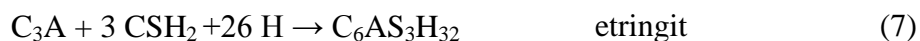
2.1.6 Hidratacija C₂S

Produkti hidratacije su isti kao i u reakciji alita s vodom samo što se reakcija belita odvija 10-30 puta sporije. Usporedbom reakcija alita i belita s vodom može se primijetiti da u reakciji belita nastaje manje Ca(OH)₂ i veća količinu C-S-H. Prema tome, može se očekivati, a to je potvrđeno i laboratorijskim ispitivanjima, da će konačna čvrstoća belitnih cementata biti veća od alitnih, kao i trajnost na kiselinsko djelovanje i djelovanje voda s povećanim sadržajem sulfata.



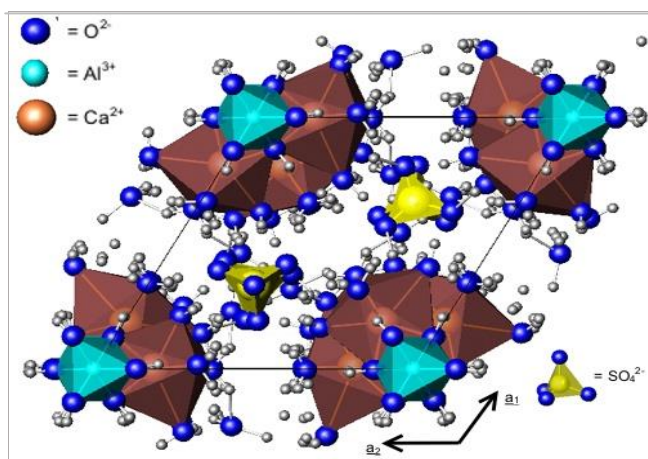
2.1.7 Hidratacija C₃A i C₄AF

Od glavnih minerala klinkera najbrže hidratizira C₃A uz razvijanje velike količine topline. Prije hidratacije portlandskom cementu se dodaje gips za usporavanje reakcije hidratacije, jer bi inače prebrzo vezao i ta bi nagla reakcija bila nepovoljna za većinu namjena cementa. Hidratacije C₃A i C₄AF se promatraju zajedno, jer uz prisustvo gipsa oni s vodom daju strukturno sličan produkt.



Slika 7. Shematski prikaz hidratacije C₃A

C_3A i $CaSO_4$ reagiraju brzo pri čemu nastaje etringit koji stvara nepropusnu barijeru na nehidratiziranim zrcima C_3A . Taj sloj etringita koči difuziju sulfatnih, hidroksilnih i kalcijevih iona i time usporava reakciju i sprečava prebrzo vezivanje cementa. Kada se koncentracija Ca^{2+} i SO_4^{2-} smanji etringit se transformira u monosulfat koji razara zaštitni sloj što rezultira nastavljanjem hidratacije C_3A . Tek onda kada u kontaktnoj otopini bude dovoljno iona za stvaranje etringita, dogoditi će se vezanje. Tada se počinju formirati njegovi igličasti kristali i tada počinje vezanje C_3A , odnosno portland cementa. Struktura nastalog etringita prikazana je na slici 8.



Slika 8. Kristalna struktura etringita⁹

2.1.8 Hidratacija portlandskog cementa kao složenog kompozita

Kao model za hidrataciju portlandskog cementa koristi se hidratacija C_3S jer su alit i belit najzastupljeniji minerali u portlandskom cementnom klinkeru i jer najveći dio C-S-H produkta nastaje iz alita. Temeljni procesi koji kontroliraju brzinu hidratacije cementa su nukleacija i rast produkata hidratacije, interakcije na granici faza i difuzija kroz sloj produkata hidratacije formiran oko čestice koja hidratizira. Praćenjem razvoja topline hidratacije pri hidrataciji alita može se primijetiti nekoliko perioda. Prvo nastupa predindukcijski period koji traje samo nekoliko minuta. Nakon prvog kontakta alita s vodom dolazi do ekstremno brzih reakcija prelaska iona u otopinu. Te reakcije postižu maksimalnu brzinu u vrlo kratkom vremenu. Nakon toga slijedi indukcijski period u kojemu se uz malu brzinu razvijanja topline nastavlja promjena iz predindukcijskog perioda. Koncentracije Ca^{2+} i OH^- rastu. Završetak ovog perioda uzrokovan je nukleacijom novog hidratacijskog produkta. Treći je period

ubrzavanja koji traje najčešće nekoliko sati. Smatra se da je brzina ovog procesa ovisna o brzini nastajanja C-S-H produkta ili o brzini nastajanja portlandita. Posljednji je period usporavanja. Postoje tri hipoteze koje objašnjavaju ovaj period. Prva pretpostavlja da otapanje C_3S postaje limitirajući korak za brzinu hidratacije. Prema drugoj hipotezi limitirajući korak postaje difuzija reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata, dok je prema trećoj formiranje hidrata inhibirano pomanjkanjem slobodnog prostora u hidratizirajućem kompozitu. Jedna od prvih i najznačajnijih posljedica hidratacije cementa je vezanje, prelazak iz fluidno-plastičnog u pretežno kruto stanje. Vezivanje cementne paste povezano je s periodom ubrzavanja u kojem vrlo lako nastaju hidratacijski produkti C-S-H i $Ca(OH)_2$. Velika sličnost između vezivanja cementne paste i paste C_3S , povezanost između vezivanja i razvoja mikrostrukture u C_3S pasti, ukazuje na to da normalno vrijeme vezivanja ovisi primarno o reakcijama silikata tijekom hidratacije. Osim normalnog vezanja postoje lažno i brzo vezanje. Lažno vezivanje je otvrdnjavanje pri kojem se ne razvija značajna količina topline. Lažno vezivanje posljedica je prisutnosti prevelike količine gipsa u obliku hemihidrata ($CaSO_4 \times \frac{1}{2}H_2O$). Prilikom lažnog vezivanja hemihidrat hidratizira i nastaje običan gips ($CaSO_4 \times 2H_2O$). Hidratacija i otvrdnjavanje lažno vezanog cementnog kompozita može se nastaviti razmiješavanjem. Brzo vezanje je posljedica prebrze reakcije C_3A s vodom, zbog nedostatka gipsa ili povećane koncentracije alkalija. Proučavanje procesa hidratacije i produkata koji nastaju hidratacijom vrlo je komplicirano za cementni mort a još više za beton, zbog utjecaja agregata. Tehnike suvremenog proučavanja hidratacijskih procesa cementa najviše su usmjerene na proučavanje cementne paste. Napredovanje hidratacije može se pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena i naravno promjene u konzistenciji, vremenu vezivanja i čvrstoći cementne paste.

Tablica 4. Nazivi pojedinih sekvencija u procesu hidratacije C_3S

Naziv perioda	Naziv reakcije
I. pred indukcijski period	reakcije prve faze
II. indukcijski period	kraj reakcija I. i početak reakcija II. faze
III. ubrzavajući period	reakcije druge faze
IV. period usporavanja	
V. period difuzije	

2.1.9 Osobine cementa povezane s hidratacijom

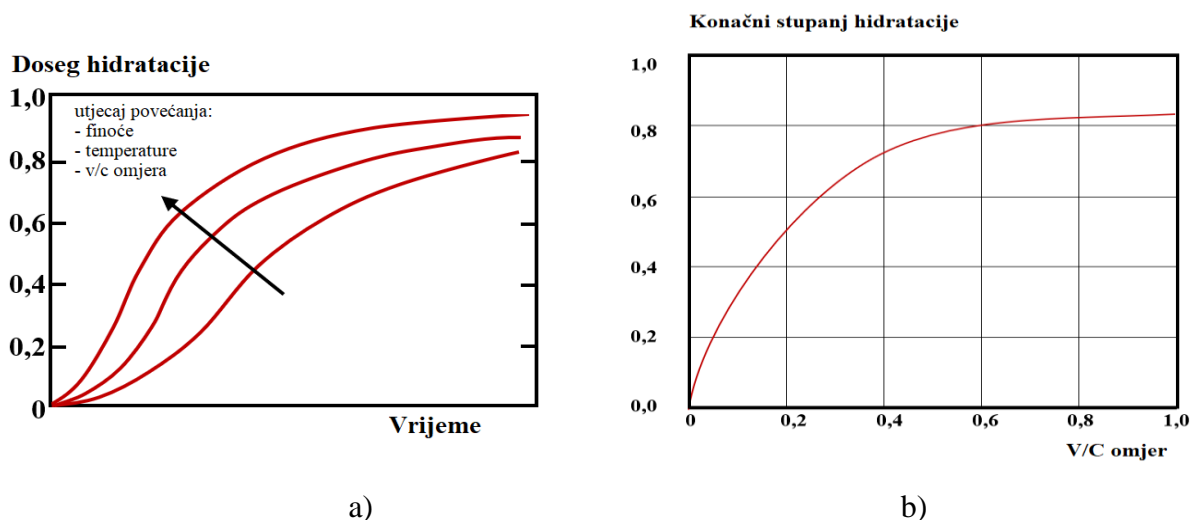
Fizikalno-kemijske osobine cementa su usko povezane s kemijskim fenomenom hidratacije, a manifestiraju se pojavama koje se registriraju metodama koje ne spadaju u kemijske metode ispitivanja.

- a) Vrijeme vezanja predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja kod temperature okoline $20 \pm 2^\circ \text{C}$ i relativne vlažnosti zraka najmanje 50%. Vrijeme vezanja određuje se metodom po Vicat-u na pastama standardne ili normalne konzistencije. Kod vremena vezivanja razlikuju se početak i kraj, početak vezivanja se poklapa sa završetkom indukcijskog perioda, a kraj se događa nešto poslije polovine ubrzavajućeg perioda.
- b) Postojanost volumena je potrebno pratiti jer hidratacija cementa traje godinama, a proces očvršćivanja ponekad prati i nepostojanost volumena. Do nepostojanosti volumena može doći zbog dvije vrste čimbenika: djelovanja vanjskih utjecaja (povišena temperatura, vlažnost, tlak) ili zbog nekih kemijskih sastojaka cementa (slobodni CaO, MgO). Prilikom hlađenja cementnog klinkera (ako hlađenje nije prebrzo ni presporo) klinker se nalazi na prijelazu između kristalne i amorfne faze. Ako su CaO, MgO i drugi spojevi u kristalnom stanju oni lako reagiraju s vodom, pri čemu dolazi do intenzivne hidratacije i promjene volumena. Postojanost volumena ispituje se metodom Le Chatelier-ovog prstena.
- c) Toplina hidratacije je toplina oslobođena reakcijom cementa s vodom. Ona ovisi o kemijskom sastavu cementa, ali i o fizičkim osobinama kao što su odnos kristalne i amorfne faze i finoća cementa. Kod izgradnje betonskih objekata velike mase toplina hidratacije može dostići visoke vrijednosti. Zbog slabe vodljivosti betona spriječeno je zračenje topline što dovodi do visokih temperatura u samoj betonskoj masi, koje uzrokuju naglo sušenje i skupljanje betonske mase uz stvaranje pukotina u samom betonu. Najčešće metode određivanja topline hidratacije su kalorimetrijske metode.
- d) Finoća cementa je značajna jer se hidratacija događa samo na površinama zrnaca pa veća površina omogućava bržu hidrataciju. O veličini i raspodjeli veličina čestica ovisi brzina otapanja veziva, sposobnost adsorpcije, brzina vezivanja, vodonepropusnost, čvrstoća i druge značajke mineralnih veziva. Specifična površina tj. površina jedinice mase materijala je mjera finoće cementa, te se određuje direktnim i indirektnim metodama.

2.1.10 Parametri koji utječu na hidrataciju

Najveći utjecaj na proces hidratacije imaju slijedeći čimbenici:

- kemijski i mineraloški sastav cementa
- finoća i raspodjela veličine čestica cementa
- vodocementni omjer, v/c
- temperatura reakcija
- dodatci, te dostupnost vode iz okoline



Slika 9. Utjecaj finoće, temperature i v/c omjera na stupanj hidratacije

Prethodno navedeni parametri određuju oblik hidratacijske krivulje $\alpha(t)$. Dakle, brzina hidratacije je veća što je finiji cement, viša temperatura i veći vodo cementni omjer. Najveći doseg hidratacije običnog betona najviše ovisi o finoći cementa i v/c omjeru (slika 9 a)). U praksi, stupanj hidratacije portland cementa obično ne prelazi 70-80 %, čak i ako v/c omjer prijeđe najnižu vrijednost kod koje je teoretski moguća potpuna hidratacija ($v/c = 0,4$).¹⁰

2.2 USPORIVAČI

Dodatke za beton koji usporavaju brzinu vezanja cementa, odnosno produžavaju prijelaz iz plastičnog u čvrsto stanje, nazivamo usporivačima. Dodavanjem usporivača odgađaju se reakcije hidratacije cementa. Prestankom djelovanja usporivača započinju reakcije koje se odvijaju normalnom brzinom, a ponekad čak i brže. Usporivači se rabe i za prividno odgađanje oslobađanja topline hidratacije, posljedično usporenju hidratacije cementa, čime je omogućeno odvođenje topline u okoliš kroz dulje razdoblje (ne nastaje nepoželjno povišenje temperature betona).¹¹ Po mehanizmu djelovanja i kemijskim efektima usporivači su vrlo slični plastifikatorima.

2.2.1 Kemijski tipovi usporivača

Za usporivače se rabe slijedeće tvari:

- nerafinirani ili modificirani lignosulfonati koji sadrže šećere
- hidrosikarbonske kiseline i iz njih izvedene modifikacije, posebice glukonska i limunska kiselina, te ugljikohidrati
- ugljikohidrati, uključujući i šećere
- heptoni koji su u vezi sa šećerom i škrobom
- anorganske soli

Neki anorganski spojevi se također rabe kao usporivač, no vjerojatno zbog svoje visoke cijene nemaju masovnu primjenu. Problem čini i njihova relativno mala topljivost u vodi. Među anorganske spojeve, koji jako usporavaju hidrataciju cementa ubrajaju se soli olova i olovni oksidi, soli bakra, kositra i cinka, kao i cinkov oksid. Najnovije tipove usporivača, koje nazivaju i super usporivačima, čine binarne kombinacije tvari koje vrijeme vezivanja cementa mogu odgoditi za više desetaka sati.

2.2.2 Utjecaj usporivača na hidrataciju C_3S

Soli glukonske kiseline usporavaju reakcije C_3S u tijeku svih faza hidratacije, a saharoza i glukoza djeluju usporavajuće samo u tijeku dvije faze: nukleacije i kristalizacije hidratacijskih spojeva. Usporednim ispitivanjem utjecaja samog Zn-glukonata i kombinacije cink oksida +Ca-glukonta zaključeno je da je Zn-glukonat jači usporivač i da su učinci retardacije izraženiji u normalnome portland cementu nego na portland cementu s dodatkom troske. Smatra se da je razlog različitim učincima retardacije specifičnim učinkom usporavanja hidratacije C_3S te da učinak retardacije ovisi o količini trikalcij-silikata sadržanog u cementu. Istraživanja potvrđuju da usporenje hidratacije C_3S u prisutnosti cinkovih iona ovisi i o količini prisutnih sulfata, te da cement ne veže ako je količina SO_3 viša od 4%. Zanimljivo je i da neki dobro poznati ubrzivači kod određenih koncentracija djeluju kao usporivači. Ustanovljeno je da male količine alkalnih karbonata i bikarbonata djeluju kao usporivači hidratacije alita, a njihove veće količine djeluju kao ubrzivači.

2.2.3 Utjecaj usporivača na hidrataciju C_3A i C_4AF

Ugljikohidrati i hidroksi-karbonske kiseline utječu na usporenje hidratacije C_3A te na usporenje konverzije heksagonskih u kubične hidrate. U prisutnosti gipsa glavni se učinak očituje na etringitu. Time se sprječava ili usporava njegova transformacija u monosulfat. Brzina transformacije iz heksagonskih u kubične hidrate ovisi o temperaturi, omjeru vode i cementa itd. Dodatak lignosulfonata usporava oboje, i hidrataciju C_3A i konverziju heksagonskih u kubične hidrate. Općenita je spoznaja i to, da je sadržaj Ca-sulfata bitan u reakcijama djelovanja usporivača. Pokazalo se da optimalna količina Ca-sulfat dihidrata za usporavanje hidratacije minerala C_4AF raste povećanjem količine lignosulfonata. Također je dokazano da prisutnost Ca-sulfat dihidrata smanjuje adsorpciju glukonske kiseline na čestice C_3A . Inače glukonska kiselina s Ca-ionima stvara kompleks koji se adsorbira na površinu ne hidratiziranih čestica cementa. Hidratacija C_3A usporena je i uz Cd-ione. Smatra se da je zbog stvaranja $Cd(OH)_2$, koji u obliku finoga sloja obavija čestice trikalcij-aluminata, inhibirana konverzija heksagonskih hidrata (C_2AH_8 i C_4AH_{13}) u kubične hidrate (C_3AH_6).¹²

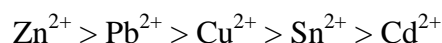
2.2.4 Utjecaj usporivača na hidrataciju portland cementa

Usporavanje hidratacije cementa ovisi ponajprije o usporavanju hidratacije alita. Ista vrsta usporivača može ubrzati ili usporavati hidrataciju C_3A , ovisno o koncentraciji i drugim uvjetima. Tako recimo ukupna hidratacija C_3A može biti usporena, a inicijalna reakcija C_3A ubrzana. Slično vrijedi i za ukupnu hidrataciju portland cementa. Šećeri djeluju na hidrataciju cementa, ali se njihova djelotvornost razlikuje u odgađanju vremena vezanja portland cementne paste u usporedbi sa limunskom kiselinom i Ca-lignosulfonom. Različitost potvrđuju i rezultati prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Utjecaj usporivača na vrijeme vezanja portland - cementne paste

Vrsta usporivača	Količina usporivača mas. (%) na masu cementa	Početak vezanja (h)	Kraj vezanja (h)
Bez usporivača	-	2,5	3,5
Saharoza	0,10	12	21
	0,25	126	310
Limunska kiselina	0,10	9	12
	0,25	16	39
	0,50	30	120
Ca - lignosulfonat	0,10	3	8
	0,20	7	10
	0,50	11	18

Za usporavanje hidratacije portland-cementa najčešće rabljeni anorganski spojevi su borati, fosfati, soli olova, cinka, arsena i kositra. Početni učinak usporenja smanjuje se u redoslijedu soli s ovim kationima:



U istraživanju djelovanja Zn^{2+} iona nađeno je da dodatak cinkova oksida produžuje inicijalni period. Učinak usporenja bitno ovisi i o sastavu portland cementa. Usparivači na bazi anorganskih spojeva formiraju zaštitni sloj želatinoznog oksida na česticama cementa. Učinak usporenja u kasnijoj fazi mijenja se promjenom strukture tog sloja, npr. kristalizacijom.

U kasnim 80-im godinama predstavljena je ideja takozvanih superretardera koji služe za održavanje cementnog kompozita u plastičnom stanju više desetaka sati. Binarna kombinacija Ca-glukonata i cinkova oksida pokazala se najpovoljnijom kao usporivač hidratizirajućeg portland-cementa. Razvoj superusporivača potaknut je činjenicom što se u praksi češće pojavljuju situacije zbog kojih se već pripremljeni beton ne uspijeva pravodobno ugraditi, a osim toga znatne količine betona i morta zaostaju kao višak u betonskim mikserima. Za takve situacije rješenje je bio superusporivač koji omogućuje održavanje cementnog kompozita u plastičnome stanju više desetaka sati. Nastojalo se već započetu hidrataciju cementa zaustaviti, pa je nakon određena vremena ponovno „pokrenuti“. Jedan takav binarni superusporivač, po dodatku prve komponente nazvane „stabilizatorom“ održao je svježiji beton u plastičnome stanju 72 sata, potom se dodatkom druge komponente, takozvanog „aktivatora“, beton normalno stvrdnuo. Tvrdi se da su nakon takve obrade svojstva očvrstlog betona bila adekvatna svojstvima normalno očvršćivanog betona istog sastava.¹²

2.2.5 Mehanizam djelovanja usporivača

Budući da nema jedinstvenog mehanizma za djelovanje usporivača u kompozitu hidratizirajućih cementnih spojeva ili portland-cementa, promatra se hidratacija na pojedine konstituente cementnog klinkera. Predloženo je nekoliko teorija za objašnjenje učinaka usporenja hidratacije djelovanjem hidroksi-karbonskih kiselina i ugljikohidrata uključujući i lignosulfonate tri kalcij aluminat (C_3A)

Te se teorije osnivaju na adsorpciji, precipitaciji ili formiranju kompleksa:

- po teoriji adsorpcije, organski se dodatak adsorbira na površini anhidritnih cementnih spojeva kao i na površini metastabilnih heksagonskih hidrata
- prema teoriji precipitacije, talože se netopivi hidratacijski produkti nastali reakcijom organskog retardera i Ca-iona, na površini hidratizirajućih čestica C_3A i drugih minerala stvarajući zapreku prodiranju vode
- teorija formiranja kompleksa polazi od pretpostavke da se između funkcionalnih skupina organskog dodatka i Ca-iona, Al-iona i Fe-iona formira helatni kompleks

Djelovanje anorganskih usporivača (Pb-soli i Cd-soli) tumači se tako da na površini čestice hidratizirajućeg cementa dolazi do formiranja sloja olovnog ili kadmijevog hidroksida, koji zbog svoje male propusnosti uvjetuje usporenje hidratacije cementa. Snižanjem pH medija omogućuje se otapanje tih hidroksida i ponovno precipitiranje u obliku Pb-soli ili Cd-soli na površini cementnog matriksa s koje onda mogu biti izluženi ako se za to stvore uvjeti u okolišu. Jedan od predloženih mehanizama za djelovanje usporivača u hidratizirajućem cementnom kompozitu temeljen je na „trovanju“, odnosno inhibiciji jezgara nukleacije Ca-hidroksida. Predložena su dva moguća mehanizma za objašnjenje procesa retardacije: „trovanje“ jezgara nukleacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i/ili smanjena permeabilnost formiranjem hidratne membrane oko cementnih čestica. Za retardaciju hidratacije portland-cementa djelovanjem usporivača izložen je i modificirani model koji polazi od simultanog odvijanja hidratacijskih reakcija. Utvrđeno je da postoji optimalni moment u kojem treba dodati usporivač da bi se postigao maksimalni učinak usporavanja. Vjeruje se da taj optimalni trenutak određuje reakcija između podsustava: C_3S -voda, $\text{C}_3\text{A-CSH}_2$ -voda, i usporivača. Usporavanje C_3S -a, a analogno tome i portland-cementa javlja se zbog inkorporacije usporivača u sloj inicijalnih hidrata na C_3S . Nije bilo moguće utvrditi razliku između sastava hidrata formiranih u odsutnosti i onih uz prisutnost retardera. Utvrđeno je da, uz usporivač, proces kojima završava induksijski period postaje usporen.

Za djelovanje superusporivača smatra se da osnovni mehanizam zaustavljanja i ponovnog pokretanja hidratacije leži u kontroli nukleacije i rasta hidratacijskih spojeva.

2.2.6 Učinci i primjena usporivača

Usporivači se koriste za produživanje vremena plastičnog stanja betona. Najčešće se koriste pri betoniranju u vrućim klimatskim uvjetima kada se inače skraćuje vrijeme vezanja, u radovima za istraživanje i eksploataciju nafte i/ili plina i to pri cementiranju bušotina. U novije se vrijeme usporivači primjenjuju u kombinaciji s drugim dodacima (super plastifikatorom i aerantom) kod specijalnih radova u kliznoj oplati pri izradi betonskih dijelova konstrukcija za bušenje podmorja. Odgađanje očvršćivanja cementnog kompozita djelovanjem usporivača može se iskoristiti i za postizanje posebnih učinaka kod nekih arhitektonskih rješenja kao recimo ogoljenja površinskog agregata. Usporivač se nanese na površinu oplata, zbog čega se

ugrađeni beton sporije veže u kontaktnome sloju, te se nakon skidanja oplata površinski sloj cementnog veziva može odstraniti četkanjem ili ispiranjem mlazom vode. Tako se ogole zrna agregata na površini betona, dajući time površini poseban izgled.

Otpadni gips djeluje kao usporivač vezanja, a učinak ovisi o količini prisutnih primjesa. Otpadni gips spada u skupinu građevinskog otpada čije se količine svakoga dana sve više povećavaju. Glavni izvori nastajanja građevinskog otpada su: proizvodnja građevinskog materijala, novogradnja, obnavljanje, rušenje i raščišćavanje objekata te izgradnja i obnavljanje prometnica. Taj otpad potrebno je zbrinuti, a načini zbrinjavanja su ponovna uporaba, recikliranje, spaljivanje i odlaganje. Najveći dio građevinskog otpadnog materijala može se reciklirati. Građevinski otpad je otpad nastao prilikom gradnje građevina, rekonstrukcije, uklanjanja i održavanja postojećih građevina, te otpad nastao od iskopanog materijala, koji se ne može bez prethodne uporabe koristiti za građenje građevine.

Građevinski otpad predstavlja prioritetan problem za rješavanje, ne samo u Hrvatskoj, nego i u svijetu. Izgrađeni okoliš ima najveći udio emisije stakleničkih plinova (oko 40%). U svijetu se svakoga dana iznova povećava količina građevinskog otpada, a u Hrvatskoj se godišnje proizvede više od 2 milijuna tona građevinskog otpada. Od toga se ukupno reciklira svega 7%, a 11% se izdvoji kao sekundarna sirovina, iako ima čak 136 registriranih tvrtki s dozvolom za reciklažu, što znači da nije u potpunosti organiziran ekonomski sustav gospodarenja.

2.3 METODE ISPITIVANJA

Toplina hidratacije može služiti i kao direktna metoda za određivanje brzine i stupnja hidratacije. Vrijednost topline hidratacije osim mineraloškog i kemijskog sastava cementa ovisi o:

- specifičnoj površini
- odnosu kristalne i staklaste faze
- načinu hlađenja minerala klinkera
- vodocementnom faktoru
- raznim aktivnim i neaktivnim dodacima

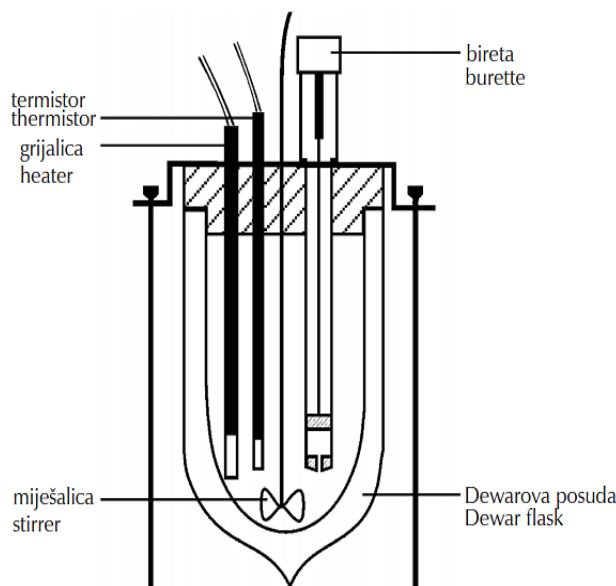
2.3.1 Kalorimetrija

Gotovo sve kemijske reakcije i fizikalni procesi popraćeni su toplinskim efektima koje je moguće eksperimentalno odrediti metodom kalorimetrije.¹³ Kalorimetrija je dakle, eksperimentalna metoda koja mjeri toplinu izmijenjenu između sustava i okoline tijekom kemijskog ili fizikalnog procesa, a temelji se na promatranju efekata koje toplina proizvodi: povišenje temperature tvari dovođenjem topline, promjena fizikalnog stanja tvari i pretvorba kemijske, električne ili mehaničke energije u toplinu. Pojam kalorimetrija dolazi od latinske riječi „*calor*“ što znači toplina i grčke riječi „*métron*“ što znači mjeriti, te se smatra jednom od najstarijih metoda fizikalne kemije.¹⁴ Instrument za kalorimetrijsko mjerenje naziva se kalorimetar. On omogućuje mjerenje energije prenesene između sustava i okoline u obliku topline. Kalorimetar ovisno o čimbenicima, vrsti procesa i uzorka može biti različito izveden. Sastoji se od kalorimetrijske ćelije u koju je smješten sustav u kojemu se odvija proučavani proces, te od okoline koja je u termičkom kontaktu s kalorimetrijskom ćelijom i ima poznatu i kontroliranu temperaturu. Ukoliko se promatra izmjena topline između sustava i okoline kalorimetri se mogu podijeliti na adijabatske i izotermne. S obzirom da su fizikalni procesi i kemijske reakcije najčešće popraćeni promjenom topline, kalorimetrijskim mjerenjima moguće je termodinamički i kinetički okarakterizirati navedene promjene. 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, odnosno 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. Njenim mjerenjem dobivamo uvid u raspodjelu temperature u materijalu, što omogućava predviđanje ponašanja cementnog materijala u ranom razdoblju hidratacije. Kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete, optimiranju procesnih uvjeta prilikom proizvodnje, razumijevanju utjecaja dodataka, razvoju mikrostrukture i mehaničkih naprezanja te predviđanju čvrstoće cementnih materijala.¹⁵

2.3.1.1 Adijabatska kalorimetrija

Toplina reakcije se u adijabatskoj kalorimetriji određuje mjerenjem promjene temperature sustava, pri čemu je bitno odrediti promjenu temperature uzrokovanu samo reakcijskim toplinskim efektom. Nereakcijski toplinski efekti (npr. izmjena topline između kalorimetra i okoline; efekti uslijed rada kalorimetra) nastoje svesti na najmanju moguću mjeru. Kod ovakvih kalorimetara izmjenom topline između ćelije i okoline onemogućava se približna temperatura okoline onoj u unutrašnjosti kalorimetra. To se postiže korištenjem grijaćih ili rashladnih elemenata. Adijabatski kalorimetri koji se nalaze u okolini konstantne temperature nazivaju se izoperibolni kalorimetri.

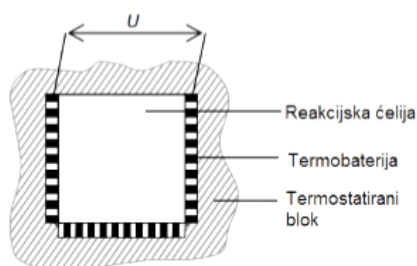


Slika 10. Shematski prikaz izoperibolnog reakcijskog kalorimetra

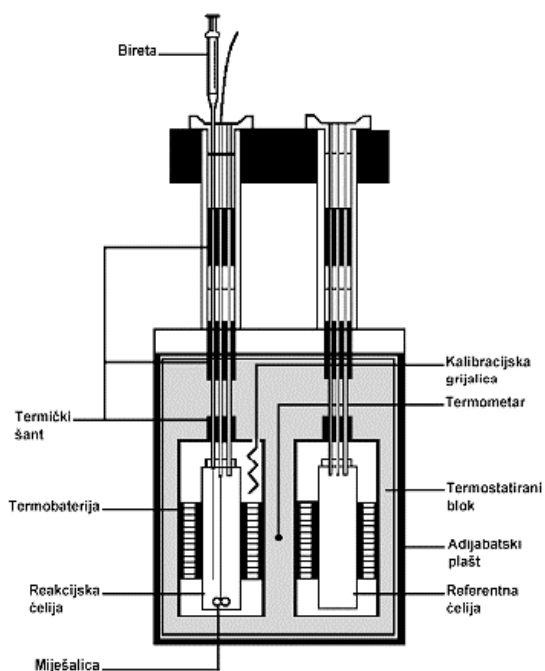
Do promjene entalpije promatranog sustava moguće je doći mjerenjem temperature u adijabatskom kalorimetru. Za izračun promjene entalpije nužno je znati vrijednost toplinskog kapaciteta koja se određuje baždarenjem. Posljedica miješanja ili mjerenja temperature sustava u sustavu izazivaju dodatne toplinske efekte. Osjetljivost kalorimetra direktno ovisi o kvaliteti opisa nereakcijskih toplinskih efekata. Adijabatsku kalorimetriju opisuje grafički prikaz ovisnosti promjene temperature u vremenu kojeg nazivamo termogram.

2.3.1.2 Kondukcijska kalorimetrija

U kondukcijskoj kalorimetriji mjerenje toplinske snage omogućuju senzori koji su smješteni između reakcijske ćelije kalorimetra i termostatirane okoline. Termobaterije su sastavljene od velikog broja termočlanaka, te su jedne od najčešćih vrsta senzora za mjerenje u kondukcijskoj kalorimetriji. ¹⁶



Slika 11. Shematski prikaz principa rada izoternog kondukcijskog kalorimetra



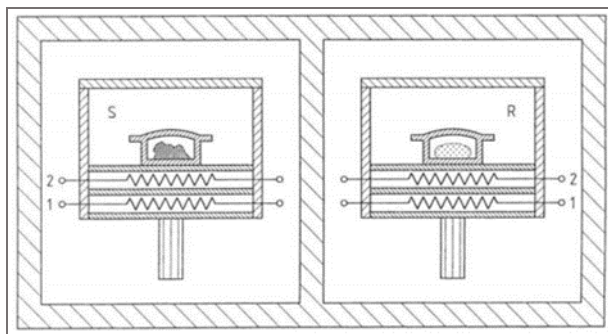
Slika 12. Shematski prikaz izoternog kondukcijskog kalorimetra, modela 4200 tvrtke CSC

2.3.1.3 Kompenzacijska kalorimetrija

Kompenzacijska kalorimetrija zasniva se na principu kompenziranja vezane ili oslobođene topline unutar reakcijske ćelije kalorimetra pomoću električnih elemenata grijalice ili hladila. Postoje adijabatski i izotermni kompenzacijski kalorimetri. Kod adijabatskih se kalorimetara kompenzacijski elementi nalaze unutar sustava u kojem se odvija reakcija. Električni rad okoline na kompenzacijskim elementima odgovara promjeni entalpije unutar reakcijske ćelije te mora biti istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Kompenzacijski elementi snage održavaju tijekom reakcije konstantnu temperaturu sustava. Izotermni kompenzacijski kalorimetri obično su napravljeni u dvojnoj izvedbi, (dvije ćelije – referentna i reakcijska). Toplina se u sustave unosi grijalicom koja se nalazi uz obje ćelije. Mjeri se razlika u temperaturi dviju ćelija te se ona nastoji u potpunosti smanjiti mijenjanjem toplinske snage koja prolazi kroz reakcijsku ćeliju.

2.3.1.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija jest kalorimetrijska metoda kojom se mjeri razlika toplinske snage između toplinske snage prenesene uzorku u odnosu na onu prenesenu referentnoj ćeliji u ovisnosti o temperaturi. Naziv „razlikovna“, (*eng. differential*), dobila je zbog činjenice da se zbivanja unutar reakcijske ćelije uspoređuju sa zbivanjima unutar referentne ćelije u kojoj ne dolazi do fizikalne ili kemijske promjene. Kalorimetar za ovakvu vrstu mjerenja može biti kondukcijskog ili kompenzacijskog tipa.¹⁷ Shema kompenzacijskog kalorimetra kojemu su referentna i reakcijska ćelija su razdvojene, a svaka se nalazi u termostatiranom bloku (Slika 13).



Slika 13. Shematski prikaz kompenzacijskog DSC kalorimetra

S – reakcijska ćelija, R – referentna ćelija, 1 – grijač, 2 – termometar¹⁷

2.3.2 Mikrokolorimetrija

Mikrokolorimetrija je kalorimetrijska tehnika koja koristi izuzetno osjetljive mjerne instrumente koje nazivamo mikrokolorimetrima. Oni nude veliku preciznost, mogu mjeriti vrlo male promjene u toplini te za mjerenje trebaju svega nekoliko grama uzorka. Izvedeni su s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Primjerice, mikrokolorimetrijske izvedbe izotermne titracijske kalorimetrije i razlikovne pretražne kalorimetrije koriste se za mjerenje konformacijskih promjena, interakcija između molekula ili određivanje veznih afiniteta. Budući da olakšavaju termodinamičku karakterizaciju i razvitak stabilnih terapeutika, pronalaze vrlo široku primjenu u dizajnu lijekova.¹⁸

2.3.2.1 Diferencijalni mikrokolorimetar (DMK)

Diferencijalni mikrokolorimetri imaju dvije kalorimetrijske jedinice, vrlo su precizni i osjetljivi. Mjere temperaturnu razliku između mjerne i referentne ćelije. Ćelije su termički odvojene, a ta se temperaturna razlika mjeri slogom termo parova. Dakle, tijelo diferencijalnog mikrokolorimetra sastoji se od mjerne i referentne ćelije koje su spojene s 30 termoparova. Termoparovi čine termoslog, a elektromotorna sila termosloga proporcionalna je toku topline. Svakih 15 sekundi se podatci prikupljaju pomoću uređaja *PICO Logger* koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* te rezultate daje u grafičkom i tabličnom obliku. U mjernoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Na ovaj se način kompenzira utjecaj promjene temperature okoliša. Mikrokolorimetar pokazuje osobine izoperibolnih i kondukcijskih mikrokolorimetara. Kako bi se izbjegao utjecaj temperature okoline na diferencijalni kalorimetar, zaštićen je poliesterskom smolom u stirenu i uronjen u vodu s konstantnom temperaturom u termostatu.

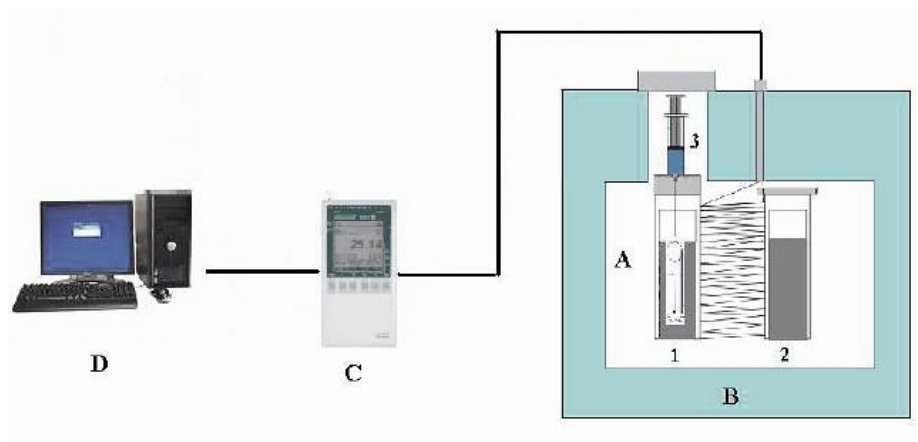
Porast temperature mjerne ćelije računa se prema:

$$\Delta T = \Delta U / g \quad (9)$$

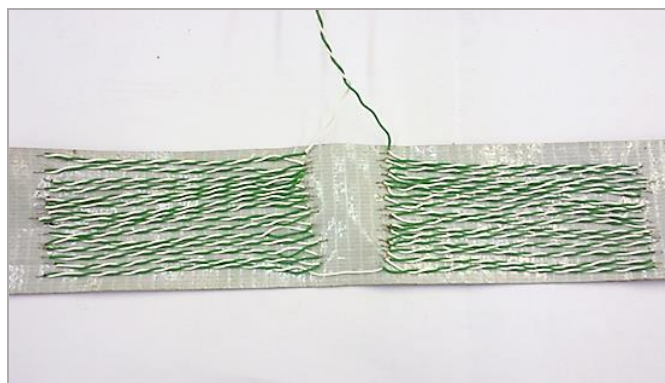
ΔT - razlika temperature mjerne ćelije i okoline

ΔU - razlika potencijala, *mV*

g - faktor za preračunavanje napona termosloga



Slika 14. Pojednostavljeni prikaz aparature za određivanje topline hidratacije
 A – diferencijalni mikrokalorimetar, B – termostatski uređaj, C – uređaj za registriranje – Data
 Logger, D – računalo, 1 – mjerna ćelija, 2 – referentna ćelija, 3 – medicinska šprica s vodom

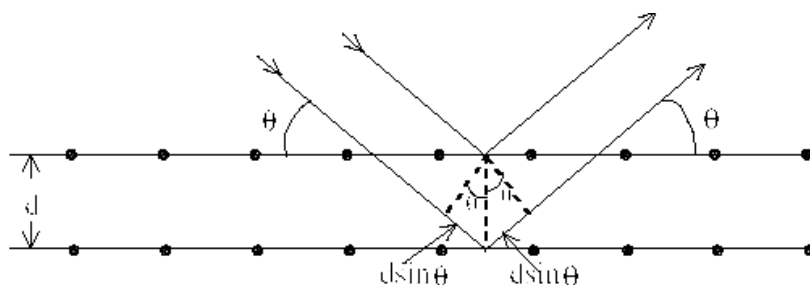


Slika 15. Slog termoparova

Staklenom ampulom, koja je premazana termovodljivom pastom radi boljeg prijenosa topline, kvantitativno prenosimo uzorak. Nakon termostatiranja tijekom noći, započinje mjerenje dodavanjem termostatirane destilirane vode.

2.3.3 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je nedestruktivna metoda koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. Temelji se samo na međusobnom djelovanju rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona. Rendgenske zrake definirane su kao elektromagnetski valovi visoke energije i kratke valne duljine (0,01 nm do 1 nm) koji nastaju u rendgenskoj cijevi. Wilhelm Konrad Röntgen 1895. godine otkrio je rendgenske zrake. Rendgenska strukturalna analiza je tehnika koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj ove analize je određivanje kristalne i molekulske strukture ispitivanog uzorka. Glavni uvjet koji je potrebno ostvariti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. Kad rendgenske zrake padnu na kristal, atomi ili ioni počinju djelovati kao novi/sekundarni izvori zračenja, odnosno dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Difrakcijom nazivamo pojavu kad između rasutih zraka dolazi do interakcije, te se dio valova pojačava a dio slabi ili čak poništava. Fenomen difrakcije može se objasniti na dva načina, Braggovim zakonom i Laueovi-ovim uvjetima za difrakciju, kao i pristupom preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe. Braggov kut (θ) jest kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet kao rezultat konstruktivne interferencije. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg dali su interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima.



Slika 16. Refleksija i interferencija rendgenskih zraka sa zamišljenih ekvidistantnih ploha.

$$\text{Razlika putova dvije zrake iznosi } 2 \cdot d \cdot \sin\theta^{19}$$



Slika 17. XRD difraktometar Shimadzu D600

Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

gdje je :

n – cijeli broj (1,2,3..)

θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

λ - valna duljina primijenjenog zračenja

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

Razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke d poznavajući vrijednosti λ i θ . Rezultat takve analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

2.3.3.1 Kvalitativna rendgenska analiza

Kvalitativna identifikacija spojeva temelji se na rendgenskoj slici koju daju kristalne tvari. Upravo zbog svog različitog rasporeda ili vrste atoma dvije različite kristalne tvari nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Zbog velikog broja već poznatih kristalnih spojeva današnja identifikacija na temelju rendgenograma je olakšana. Iz rendgenograma se najprije odrede kutovi θ , a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe izračunaju među plosne udaljenosti d . Zatim se preko Hanawalt sustava gdje su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta, vrijednosti među plošnih udaljenosti uspoređuju sa 3 pika najjačeg intenziteta, te tako dolazimo do naziva i kemijske formule spoja. Broj kartice kojeg također dobijemo iz Hanawalt sustava sadrži sve d vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse h, k i l , te parametre jedinične ćelije.

2.3.3.2 Kvantitativna rendgenska analiza

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na ovisnosti intenziteta difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi s masenim udjelom te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji je ovisan o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka. Metoda unutarnjeg standarda najvažnija je i najviše se primjenjuje, uzorku se dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo.

2.3.4 Određivanje čvrstoće

2.3.4.1 Određivanje čvrstoće na savijanje

Čvrstoća na savijanje određuje se na pripremljenim uzorcima nakon 3,7 i 28 dana hidratacije. Čvrstoća na savijanje ispituje se pomoću Michaelisove vage, na uzorcima veličine 160x40x40 mm. (Slika 18). Uzorak se stavi u položaj da sila loma djeluje okomito na smjer nabijanja materijala prilikom pripreme. Olovnom sačmom puni se predložak i sve većom silom djeluje na uzorak do trenutka u kojem dolazi do loma. Naprezanje loma se izračuna iz odvage predloška prema formuli koja sadrži geometrijsku konstantu uređaja, dimenzije uzoraka te konverzijski faktor mjernih jedinica.



Slika 18. Vaga po Michaelis-u

2.3.4.2 Određivanje čvrstoće na tlak

Čvrstoća na tlak određuje se na polovicama prizmi koje smo dobili nakon određivanja čvrstoće na savijanje na Michelisovoj vagi. Svaka polovina prizme stavlja se između dvije ploče načinjene od wolfram-karbida i čelika debljine 10mm, duljine i širine $40 \pm 0,1$ mm, tako da tlačna površina (A) s jedne strane iznosi 1600 mm^2 . Ploče se postavljaju centralno tako da imaju istu horizontalnu projekciju. Ploče se zajedno s prizmom stavljaju u prešu (Slika 19). Tlak se povećava brzinom od $1,5 \text{ MPa/s}$ do loma i u tom se trenutku registrira sila F .

Čvrstoća na tlak se izračunava prema sljedećem izrazu:

$$\sigma = F/A \quad (11)$$

Gdje je,

σ – čvrstoća na tlak (N/m^2 ili MPa)

F - sila loma (N)

A - površina presjeka (mm^2)



Slika 19. Hidraulička preša za određivanje čvrstoće na tlak



Slika 20. Adapter za prihvat uzoraka

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

U ovom radu korišten je Miješani PC/ Portland – kompozitni cement/ Kompozit – PC/miješani PC CEM II/A-M (S-V) 42,5N EN 197-1 (Slika 21) i usporivač komercijalnog naziva Cementol Retard R2 (Slika 22).



Slika 21. Miješani portlandski cement



Slika 22. Usporivač

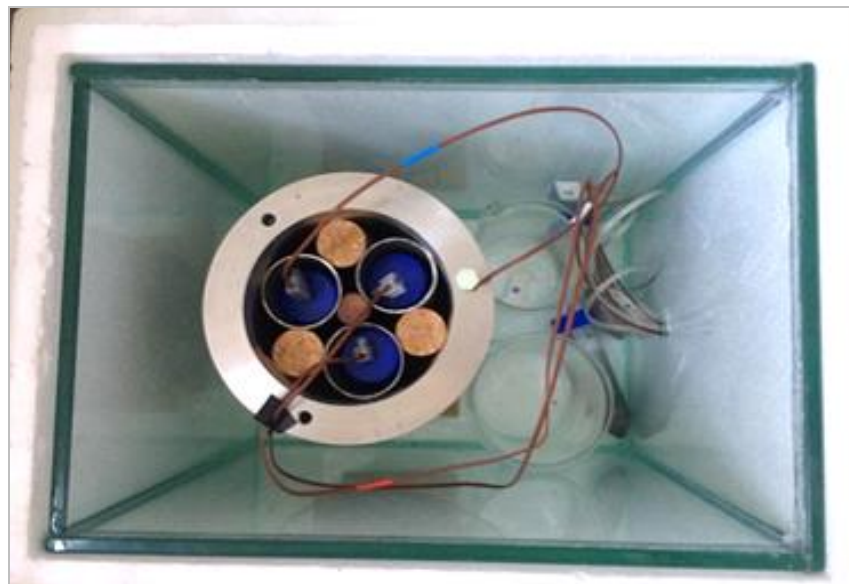
3.2 POSTUPAK RADA

3.2.1 Mjerenje temperature

Uzorci su ispitivani u kalorimetru (Slika 23) koji se sastoji od termostahirane zračne kupelji unutar koje je smještena staklena konstrukcija zajedno sa stiroporom kako bi se osigurala dobra toplinska izolacija mjernog sustava (Slika 24).



Slika 23. Kalorimetar



Slika 24. Konstrukcije smještene u škrinju

Unutar metalnog cilindra (slika 25) su tri metalne cijevi (tri mjerna mjesta) u kojima su već postavljene kivete koje su činile postolje kivetama s ispitivanim uzorkom.

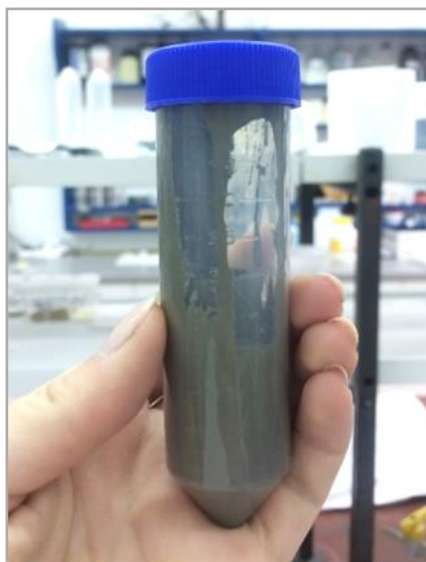


Slika 25. Metalni cilindar s 3 metalne cijevi

Prije početka mjerenja potrebno je u radnu kivetu volumena 50 cm^3 odvagati potrebnu masu uzorka (40 grama cementa) i staviti metalnu cijev za miješanje. Voda za hidrataciju se također pripremi i zajedno termostatira više sati. U radnoj kiveti metalna cijev služi za mehaničko miješanje uzorka nakon dodatka vode, te osigurava položaj termopara u središtu uzorka, a zbog dobre toplinske vodljivosti uzorak je po svojem presjeku izoterman, zbog čega mjerenje ima vrlo dobru ponovljivost (Slika 26, 27).



Slika 26. Kiveta prije protresanja rukom



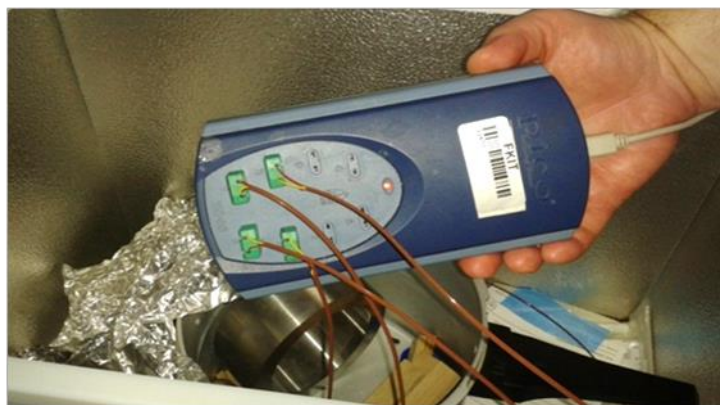
Slika 27. Kiveta nakon protresanja rukom

Senzor za mjerenje temperature nalazi se unutar škrinje naslonjen uz stjenku. On javlja temperaturu termostatu za regulaciju temperature koji zatim namješta temperaturu u škrinji na 20° C, s oscilacijom od $\pm 0,3^{\circ}$ C. Kad temperatura naraste iznad npr. 20° C, termostat uključuje hlađenje cijele škrinje i spušta tu temperaturu opet na optimalnih 20° C, dok na 19,7° C pali grijanje opet do 20° C. U škrinji se još nalaze i dva mala računalna ventilatora od 12 V koja miješaju zrak unutar škrinje i održavaju temperaturu zraka jednoličnom (Slika 28).



Slika 28. Ventilatori

U škrinju je smješten još i uređaj za prikupljanje podataka (Datalogger TC-08), na kojega su spojeni termoparovi (Slika 29). Termoparovi su tanke žice, koje se sastoje od para žica odnosno dvije male žice. Datalogger „TC-08“ znači da uređaj može primiti osam termoparova, a mi smo koristili samo četiri, dakle tri za uzorke i jedan za temperaturu plašta. Osjetilo termopara smješteno je u plašt metalnog cilindra na dubini od 2 cm i on je referentna temperatura koju mjerimo, dok je uređaj za prikupljanje podataka spojen na prijenosno računalo preko kojeg se bilježe promjene.



Slika 29. Uređaj za prikupljanje podataka

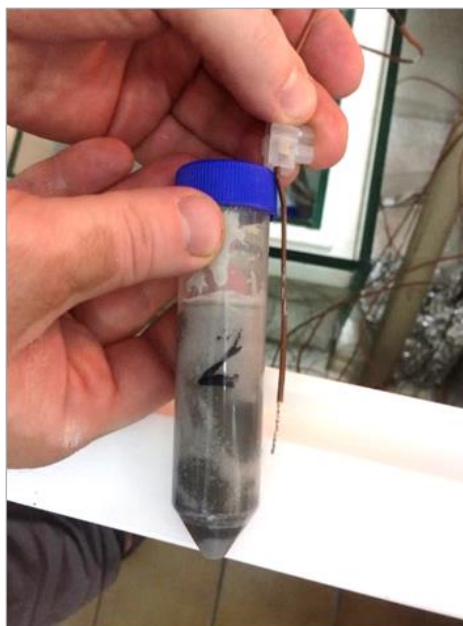
S obzirom da je reakcija egzotermna, što znači da se uzorci zagrijavaju, zamišljeno je da kiveta ne ide skroz do dna škrinje, nego je na nju postavljena još jedna prazna kiveta sa zrakom kao izolatorom jer tako nema gubitaka zbog radijalnog toka topline (Slika 30).

Budući da sav taj prostor u kojem se mjerenje odvija ima određenu masu, potrebno je pričekati otprilike 24 sata prije početka mjerenja da se cijeli sustav skupa s uzorcima stabilizira, odnosno da sve postigne točno određenu temperaturu.

Nakon što je mjerenje gotovo, zaustavljamo računalni program, vadimo termoparove iz kiveta, praznimo cijeli sustav, te obrađujemo podatke (Slika 31).



Slika 30. Kiveta spojena na praznu kivetu



Slika 31. Kiveta s uzorkom i termopar

3.2.2 Određivanje čvrstoće

3.2.2.1 Priprema uzoraka za ispitivanje čvrstoće

Uzorci za ispitivanje čvrstoće pripremaju se u miješalici (Slika 32). U miješalicu se dodaje cement, voda i usporivač. Miješalica koja odgovara ASTM standardu C 804-75 se uključi i miješa 60 sekundi prvom brzinom ($150 \pm$ okreta u minuti). Tijekom daljnjih 30 sekundi miješa se drugom brzinom ($285 \pm$ okreta u minuti) i u prvih 15 sekundi doda se određena količina vode i usporivača. Zatim se nastavi miješanje drugom brzinom tijekom 90 sekundi. Po završetku miješanja, pripremljeni se uzorak stavlja u trodijelni kalup. Trodijelni kalup se postavlja na vibracijski stol. Vibriranjem na potresnom stolu u kalupu se formiraju ispitivane prizme.



Slika 32. Laboratorijska miješalica



Slika 33. Trodijelni kalup



Slika 34. Vibracijski stol

Trodijelni kalup je napravljen od čelika propisane minimalne čvrstoće na stranicama debljine od 10 mm i ukupnom masom od 10 kg (Slika 33). Kalup se namaže tankim slojem ulja i postavi na vibracijski stol, kojemu se namjesti ukupno vrijeme vibriranja 120 sekundi (Slika 34). Vibriranjem se kalup puni tijekom 45 sekundi. Punjenje kalupa obavlja se u dva podjednaka sloja odgovarajućom žlicom. Nakon prestanka vibriranja, kalup se skine s vibracijskog stola, višak morta se odstrani te se metalnim ravnalom, izravna gornja površina morta.

Pripremljeni uzorci se nakon 24 sata vade iz kalupa i pohranjuju u vlažnu komoru (temp. $20 \pm 2^\circ \text{C}$ i relativne vlažnosti 50%), i stoje u komori do propisanog termina ispitivanja čvrstoća (3, 7 i 28 dana). Uzorci na kojima se obavlja ispitivanje čvrstoće imaju oblik prizme, duljine 60 mm, širine i visine 40 mm uz toleranciju ± 0.4 mm za duljinu i ± 0.1 mm za ostale dimenzije. Na slici 35. prikazani su trodijelni kalupi ispunjeni sa tri različite koncentracije upotrijebljenog komercijalnog usporivača.



Slika 35. Kalupi s različitim koncentracijama usporivača

4 REZULTATI I RASPRAVA

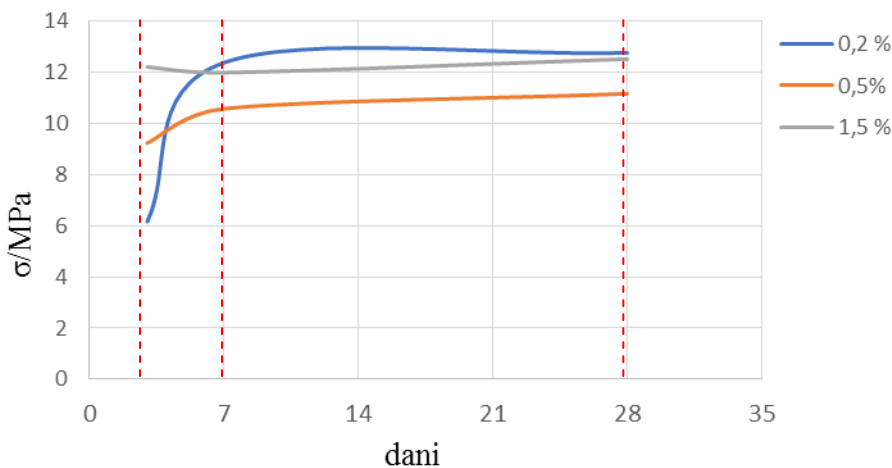
4.1 ISPITIVANJE ČVRSTOĆA

Svi ispitivani uzorci pripremljeni su sa vodocementnim omjerom $v/c = 0.3$. Izvagano je 1400 g cementa i 420 g vode.

A) Ispitivanje čvrstoća na savijanje

Tablica 6. Izmjerena čvrstoća na savijanje pripravljenih uzoraka σ / MPa

USPORIVAČ	3. DAN	7. DAN	28. DAN
0.2%	6.1	12.4	12.7
0.5%	9.2	10.6	11.2
1.5%	12.2	11.9	12.5



Slika 36. Grafički prikaz izmjerenih čvrstoća na savijanje

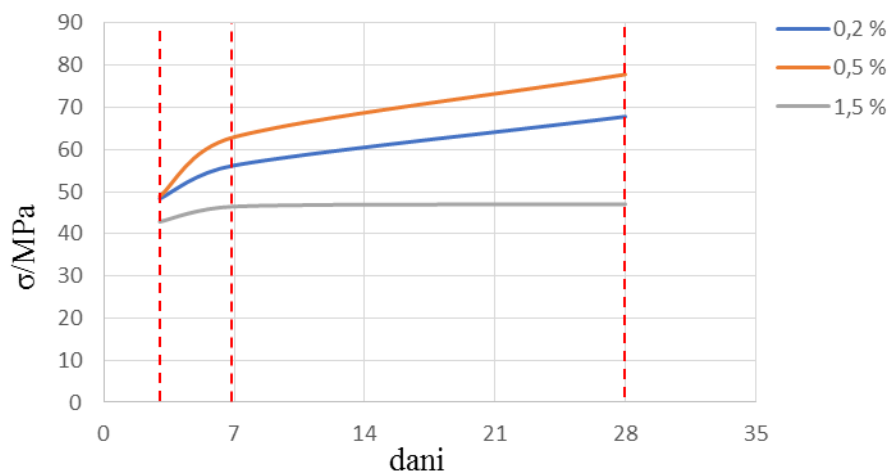
Tablica 6 i Slika 36 prikazuju rezultate mjerenja čvrstoće na savijanje pripremljenih cementnih pasti sa 0.2, 0.5 i 1.5% masenog udjela komercijalnog usporivača. Čvrstoće su ispitivane nakon 3, 7 i 28 dana. Nakon prvih 3 dana najveću vrijednost čvrstoće na savijanje imao je uzorak sa najvećim udjelom usporivača (1.5%), a najmanju vrijednost uzorak sa najmanjim udjelom usporivača (0.2%). Nakon 7 dana vidljiv je bitan porast čvrstoće kod uzoraka sa najmanjim udjelom usporivača (0.2%). Uzorci sa 0.5 i 1.5% masenih udjela dodanog usporivača ne pokazuju bitnu promjenu u vrijednostima čvrstoća na savijanje nakon

7 dana. Nakon 28 dana hidratacije vrijednosti čvrstoće na savijanje su neznatno porasle u svim ispitivanim uzorcima. Pretpostavlja se da specijalni učinak usporivača bitno ovisi o količini prisutnog C_3S -a u portland cementu i hidratacija C_3S -a značajno utječe na čvrstoće ispitivanih uzoraka.¹²

B) Ispitivanje čvrstoća na tlak

Tablica 7. Izmjerena čvrstoća na tlak pripremljenih uzoraka σ / MPa

USPORIVAČ	3. DAN	7. DAN	28. DAN
0.2%	48.4	56.3	67.8
0.5%	48.9	63.0	77.8
1.5%	42.9	46.5	47.0



Slika 37. Grafički prikaz izmjerenih čvrstoća na tlak

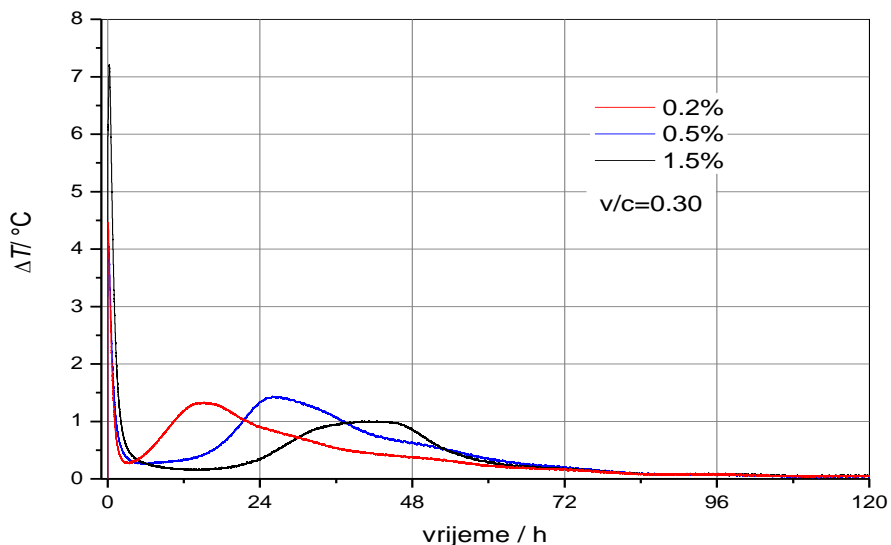
Tablica 7 i Slika 37 prikazuju rezultate mjerenja čvrstoće na tlak pripremljenih cementnih pasti sa 0.2, 0.5 i 1.5% komercijalnog usporivača. Uočeno je da kod svih ispitivanih uzoraka dolazi do povećanja čvrstoća na tlak tijekom hidratacije. Najveći porast čvrstoće postižu uzorci pripremljeni sa 0.5% masenih udjela usporivača. Uzorci pripremljeni sa 1.5% masenih udjela usporivača pokazuju najmanje vrijednosti čvrstoća na tlak. Potrebno je odabrati optimalnu količinu aditiva koji će najbolje djelovati na razvoj čvrstoće ispitivanih uzoraka.

4.2 KALORIMETRIJA

U svrhu praćenja topline hidratacije cementnih pasti pripremljeni su uzorci cementa, usporivača vezanja i vode (Tablica 8 i 9). Pripremljeni su uzorci sa vodocementnim omjerom $v/c=0.3$ i $v/c=0.4$. Razvoj topline hidratacije pripremljenih uzoraka određuje se kalorimetrijskom mjerenjem (Slika 23). Mjerenjem temperature uočeno je da se dodatkom vode oslobađa toplina, odnosno da se odvija egzoterman proces. Dobiveni rezultati obrađeni su u programu Origin Pro te su grafički prikazani na sljedećim slikama.

Tablica 8. Pripreme uzoraka $v/c = 0.3$

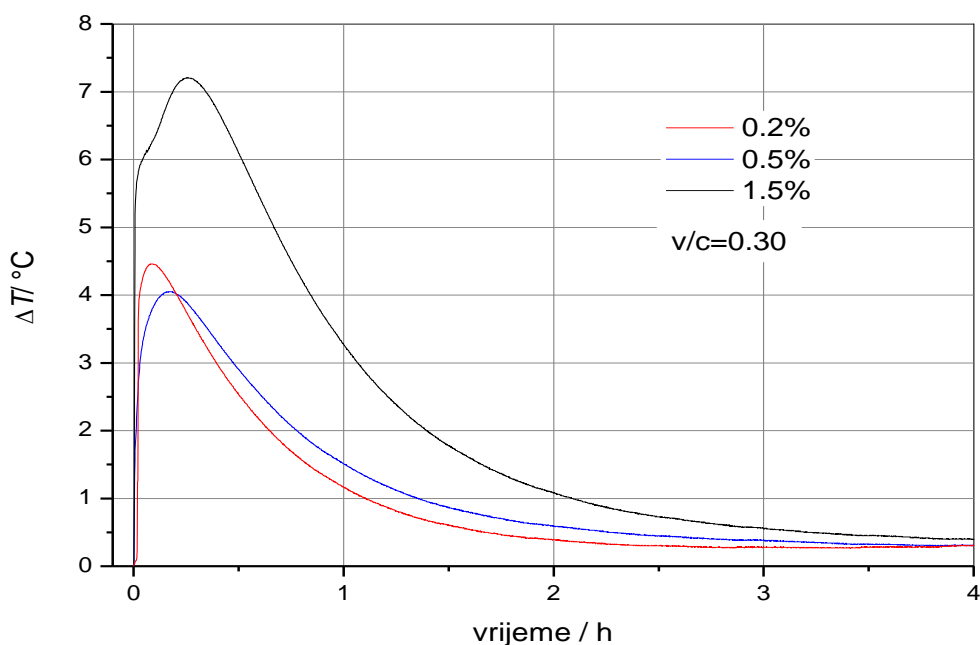
w/mas.%	m(usporivač),g	m(metal),g	m(kiveta),g	m(šprica),g	m(H ₂ O), g	m(PC), g
0.2	0.08	42.99	13.47	10.12	12.00	40.03
0.5	0.20	43.35	13.34	10.37	12.00	40.01
1.5	0.60	42.75	13.46	10.12	12.00	40.01



Slika 38. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (120 h)

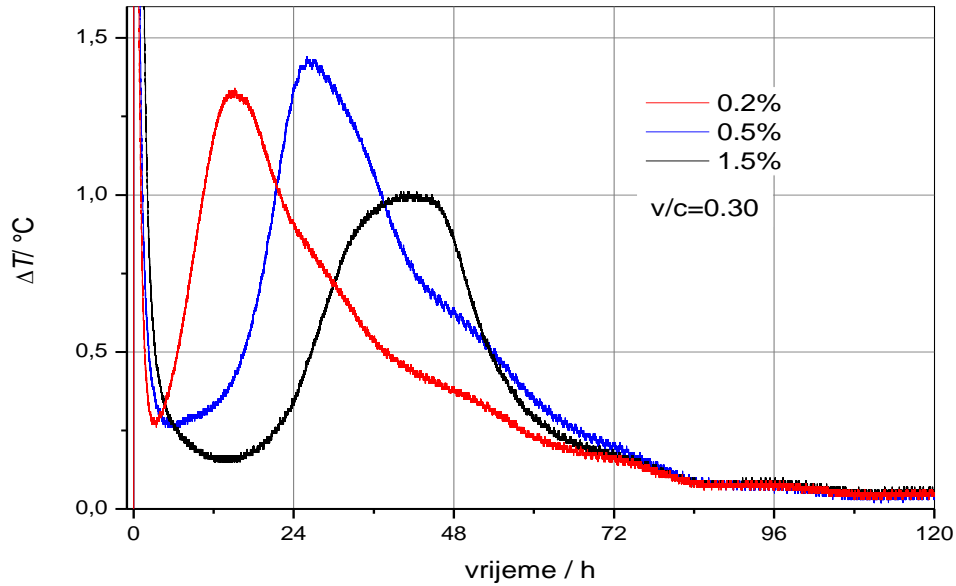
Na slici 38. dan je grafički prikaz rezultata kalorimetrijskog mjerenja uzorka PC s različitim udjelima komercijalnog usporivača Cementol Retard 2 u ovisnosti o vremenu hidratacije. Hidratacija je praćena 5 dana. Dodatkom vode mješavini Portland cementa i komercijalnog usporivača vezanja, kvalitativno gledajući odvijaju se isti procesi kao i dodatkom vode portland cementu: početno naglo oslobađanje topline zbog kvašenja i otapanja

cementa, te reakcije aluminatne faze i topljivih sulfata (dodatak hemihidrata klinkeru tijekom mljevenja), zatim dolazi do usporavanja reakcija (razdoblje indukcije), nakon kojeg slijedi hidratacija alita. Glavni hidratacijski proces (hidratacija alita) započinje procesima nukleacije i rasta kojima se tumači ubrzanje reakcije hidratacije, koja postiže maksimum, nakon čega se daljnja hidratacija gotovo monotono usporava.



Slika 39. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije prvih 4 sata

Slika 39. daje detaljan prikaz hidratacije uzoraka prvih 4 sata. U prvih pola sata zabilježena je najviša temperatura od približno 7°C i to za uzorak s najvećim udjelom usporivača od 1.5% masenih udjela. Vrijednost topline hidratacije raste kako se povećava maseni udio upotrijebljenog usporivača. Kalorimetrijsko mjerenje promjene temperature i tijeka hidratacije daje nam uvid u početak i kraj vezanja pripremljenih cementnih kompozita. Detalj glavnog dijela reakcije hidratacije (slika 41) jasno prikazuje utjecaj komercijalnog usporivača na kinetiku hidratacije. Povećanjem masenih udjela od 0.2 do 1.5% produžava se prijelaz plastičnog u čvrsto stanje cementne paste, odnosno odgađa se početak vezanja. Djelovanjem usporivača odgađa se završetak indukcijskog razdoblja hidratacije. Zaustavljanje i ponovno pokretanje hidratacije (završetak indukcijskog razdoblja i početak hidratacije silikatnih faza) posljedica je utjecaja usporivača na procese nukleacije i rasta hidratacijskih spojeva. Usporavanje hidratacije cementa ovisi ponajprije o usporavanju hidratacije alita.

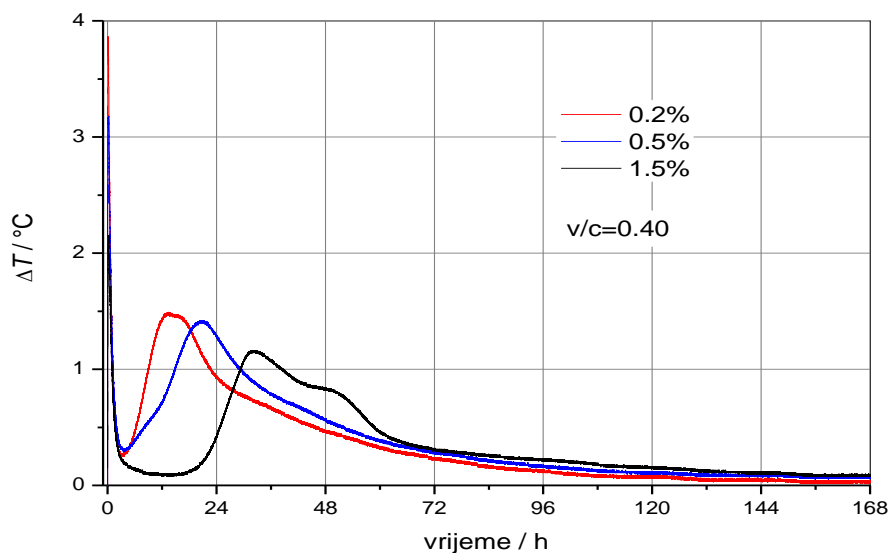


Slika 40. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (120 h)

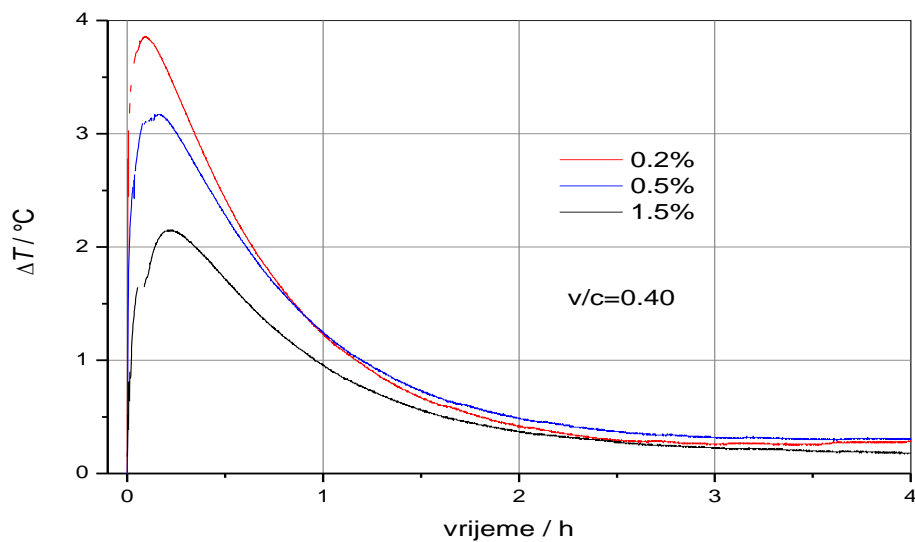
Iz slike 40 vidljivo je da se svi značajni procesi odvijaju unutar 3 dana, nakon čega dolazi do monotonog opadanja brzine hidratacije. Vrijeme vezanja pripremljenih uzoraka moguće je procijeniti iz početka hidratacije silikatnih faza (početak glavnog maksimuma hidratacije). Rezultati ukazuju da je prvi vezao uzorak sa najmanjim udjelom usporivača (0.2%), a najkasniji početak vezanja ima uzorak s najvećim postotkom usporivača (1.5%). Vrijeme početka vezanja pripremljenih cementnih kompozita raste uz veći dodatak usporivača Cementol Retard 2. Gledajući površine ispod krivulje temperature, redoslijed porasta površine ispod krivulje $T(t)$ (integral krivulje) odgovara trendu porasta čvrstoće na tlak iz tablice 7., tj.: $A(1.5\%) < A(0.2\%) < A(0.5\%)$ i također $\sigma(1.5\%) < \sigma(0.2\%) < \sigma(0.5\%)$.

Tablica 9. Priprema uzoraka $v/c = 0.4$

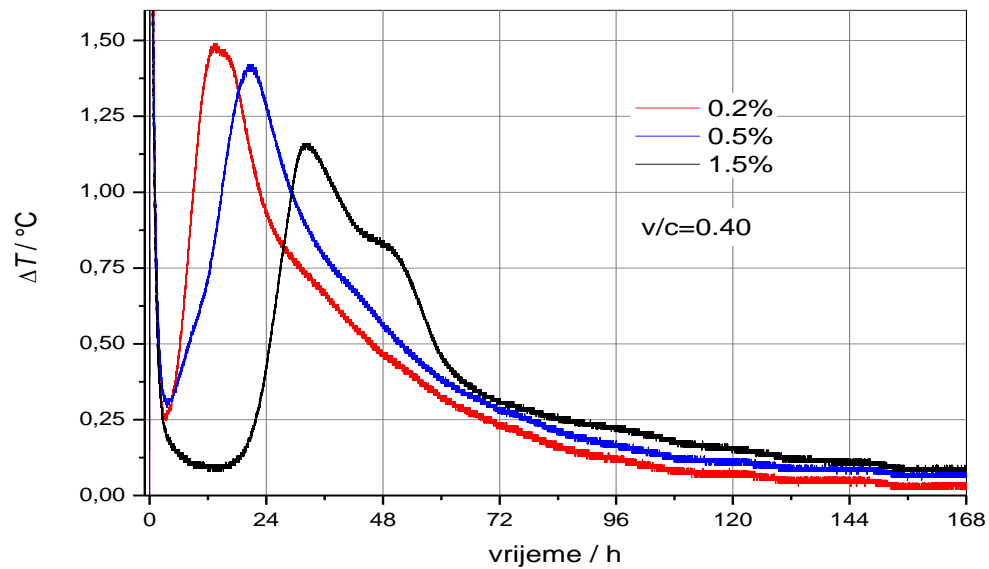
w/mas.%	m(usporivač),g	m(metal),g	m(kiveta),g	m(šprica),g	m(H ₂ O),g	m(cement),g
0.2	0.08	43.09	13.42	10.25	16.06	40.01
0.5	0.20	43.85	13.45	10.16	16.07	40.02
1.5	0.60	42.77	13.42	10.11	16.07	40.01

**Slika 41.** Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (168h)

Zbog problema sa umješavanjem cementa, vode i usporivača pripremljeni su uzorci sa većim vodocementnim omjerom $v/c = 0.4$. Kod tako pripremljenih uzoraka (Slika 41) došlo je do puno manjeg skoka temperature od svega 4 °C pri početku hidratacije (dodatak vode). Sve najznačajnije promjene hidratacije odvijaju se tijekom prva tri dana, slično kao i kod $v/c = 0.3$. Produžuje se vrijeme početka vezanja pripremljenih uzorka pri većoj koncentraciji usporivača isto kao i kod uzoraka pripremljenih sa $v/c = 0.3$. (Slike 42 i 43).



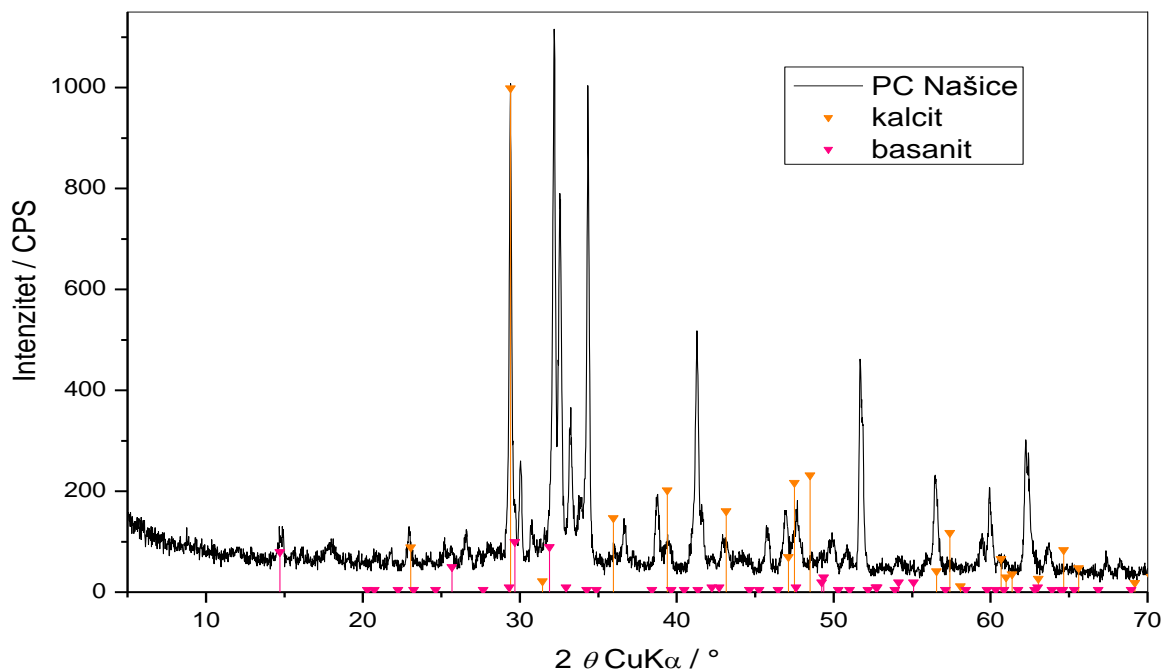
Slika 42. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (prvih 4h)



Slika 43. Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (168h)

4.3 RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

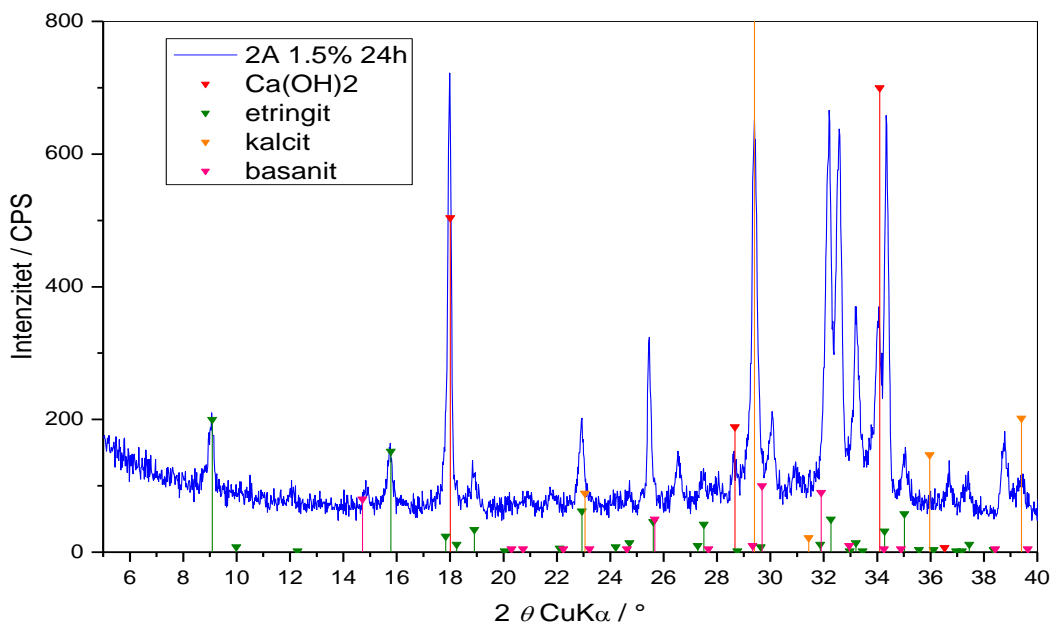
Pomoću rendgenske difrakcijske analize određen je kvalitativni mineraloški sastav cementnih kompozita, a dobiveni rezultati prikazani su pripadajućim difraktogramima.



Slika 44. Difraktogram praha čistog PC, CEM II/A-M (S-V) 42,5N EN 197-1 „Našice“

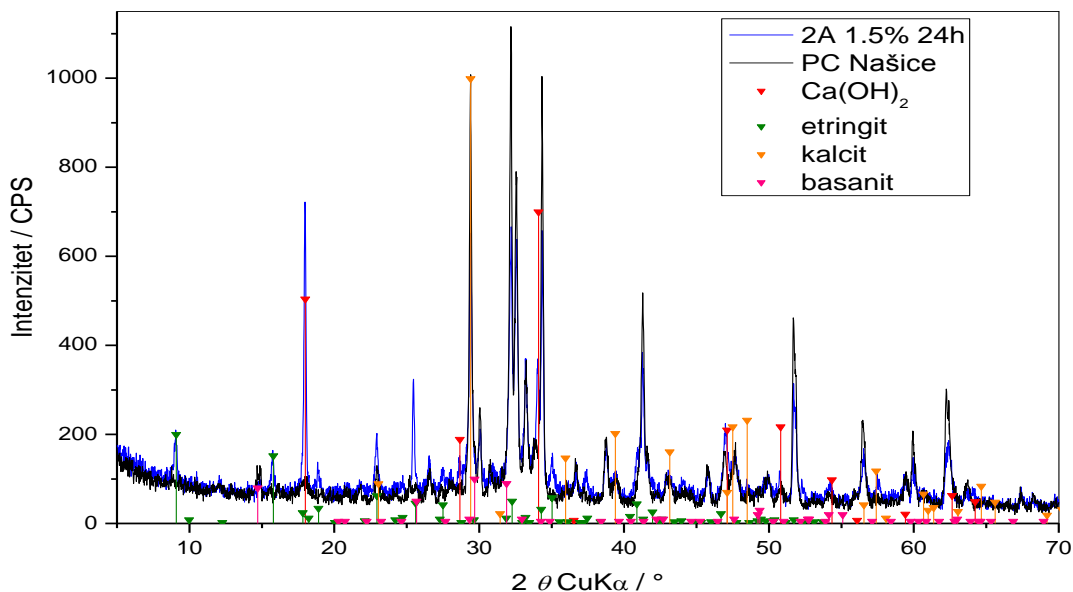
Na slici 44 vidimo prikaz difraktograma čistog portland cementa Našice, u kojemu su vidljive glavne mineralne faze portland cementa: alit (C_3S) pri kutu 2θ od 29.6° , belit (C_2S) pri kutu 2θ od 31.5° , tri-kalcij aluminat (C_3A) pri kutu 2θ od 33° i feritna faza (C_4AF) pri kutu 2θ na 34° . Prisutni su minerali kalcit (maksimum na 29.4°) i basanit (14.8°). Pod kutem 2θ od 32.5° vidljivi su djelomično preklopljeni difrakcijski maksimumi alita i belita.

Metodom rendgenske difrakcije praha određen je i mineraloški sastav produkata hidratacije portland cementa (slika 45). Uz minerale karakteristične za portland cement koji nisu u potpunosti reagirali nakon tek 24 h hidratacije, ustanovljeni su i karakteristični produkti hidratacije portland cementa.



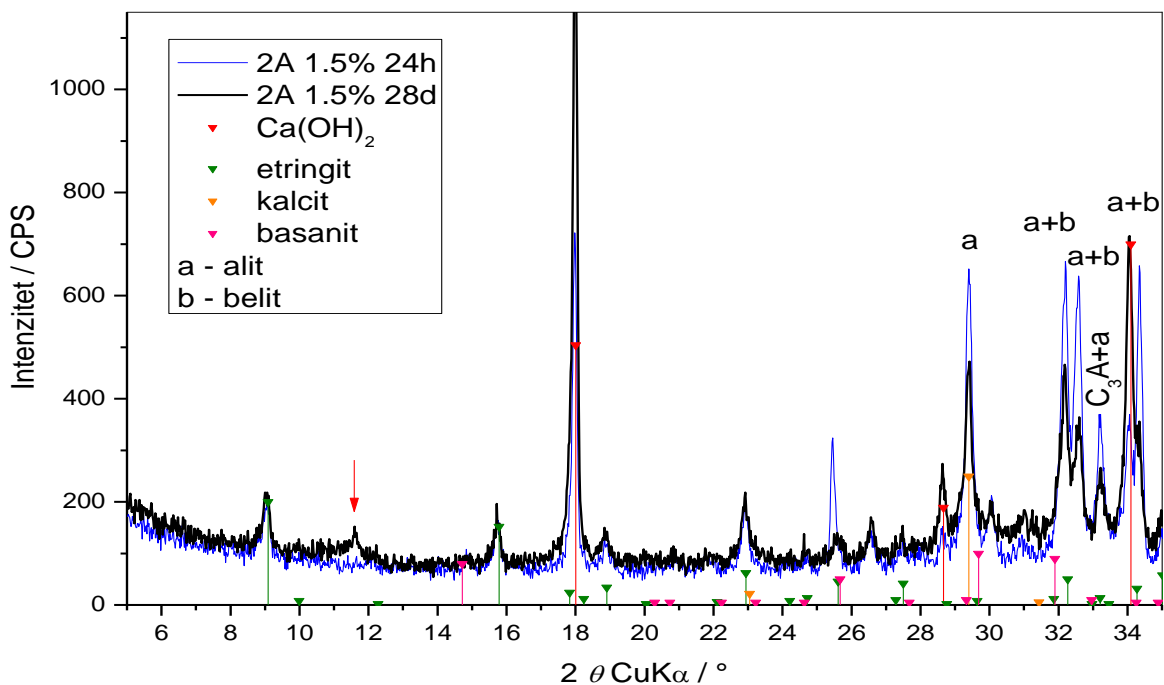
Slika 45. Difraktogram uzorka PC sa dodatkom 1.5% usporivača nakon 1 dana hidratacije

Na slici 45 zapaženo je da nakon 1 dana hidratacije nastaje etringit ($C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$), portlandit ($Ca(OH)_2$) i amorfna C–S–H faza. Prisutni su i drugi minerali poput kalcita na kutu 2θ od 23° . Vidi se da se kalcit preklapa sa etringitom. Nešto manji maksimum basanita vidljiv je i na kutu 2θ od 29.6° .



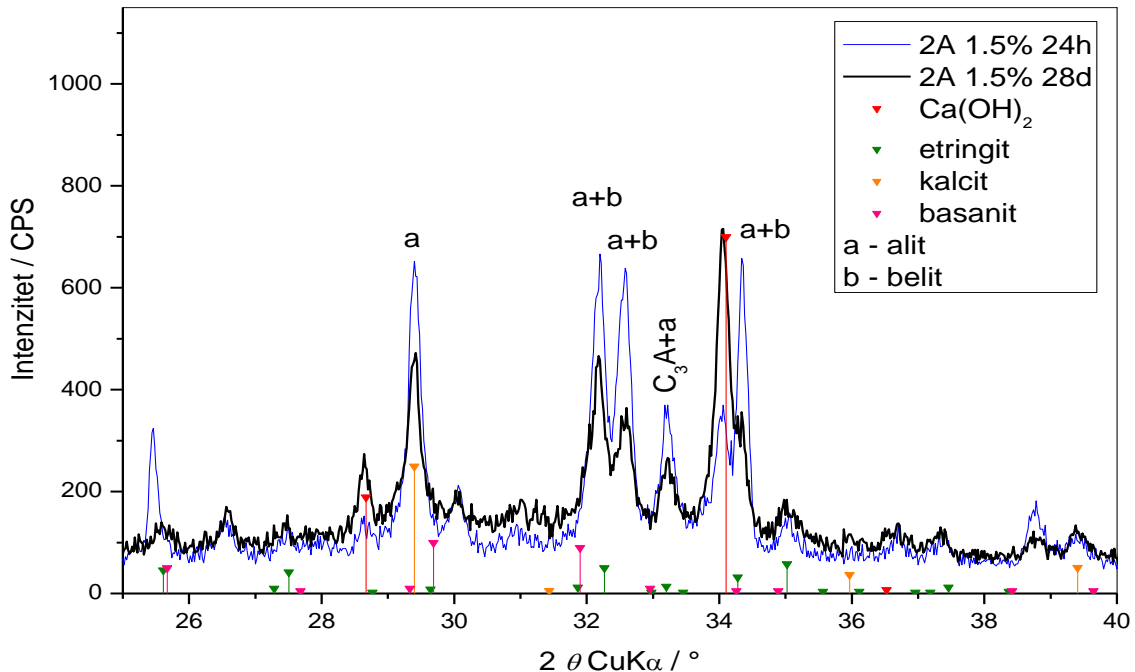
Slika 46. Usporedba difraktograma uzorka čistog PC Našice i PC sa dodatkom 1.5% usporivača nakon 1 dana hidratacije

Kako bi se bolje prikazao utjecaj usporivača na tijek hidratacije portland cementa, na slici 46 prikazan je detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize čistog portland cementa „Našice“ (crna boja difraktograma na slici) i uzorka portland cementa uz dodatak 1.5% usporivača nakon 1 dana hidratacije (plava boja difraktograma na slici). Zapaženo je da je u uzorku 2A (1.5% usporivača nakon 24h) prisutna manja količina Ca(OH)_2 , etringita i difrakcijski maksimum basanita.



Slika 47. Difraktogram praha Portland cementa sa dodatkom 1.5% usporivača nakon 24h i 28 dana hidratacije

Na slici 47 dana je usporedba snimljenih difraktograma uzorka PC s dodatkom 1.5% usporivača nakon 24h i 28 dana. Vidljive su glavne mineralne faze portland cementa: alit (C_3S), belit (C_2S), tri-kalcij aluminat (C_3A) i ferit (C_4AF) koji niti nakon 28 dana hidratacije nisu u potpunosti reagirali. Došlo je do nastajanja etringita, portlandita Ca(OH)_2 i amorfno g C-S-H gela. Uočeno je da se difrakcijski maksimumi alita i belita djelomično preklapaju 2θ ($30-35^\circ$). Uz glavne mineralne faze, prisutni su još i kalcit (CaCO_3) kod kojeg su intenziteti u oba uzorka vrlo slični, i kalcij-sulfat hemihidrat ($\text{CuSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$). Potrebno je odrediti koja se mineralna faza javlja u hidratiziranom uzorku nakon 28 dana hidratacije, što u ovom radu nije učinjeno jer se praktično radi o samo jednom dobro vidljivom difrakcijskom maksimumu.



Slika 48. Uvećani prikaz rendgenograma uzorka PC sa dodatkom 1.5% usporivača nakon 24h i nakon 28 dana hidratacije

Procesom hidratacije dolazi do promjena intenziteta difrakcijskih maksimuma. Kvalitativnom analizom (Slika 48) utvrđene su glavne mineralne faze uzorka: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etringit, kalcit, basanit, alit i belit. Etringit se javlja već nakon 24 h hidratacije te je prisutan i nakon 28 dana. Moguća konverzija etringita u monosulfat uvjetovana je prisutnošću gipsa i ovisi o količini dodanog gipsa. U uzorku nakon 24 h hidratacije prisutne su velike količine alita i belita što se potvrđuje velikim difrakcijskim maksimumima pri kutu 2θ od 29° - 35° . Upravo zbog velike količine prisutnog alita i belita uočava se kalcijev hidroksid nastao njihovom reakcijom već nakon 24 h. Također su prisutne faze trikalcij aluminata (C_3A) te tetrakcij alumo-ferita (C_4AF). Nakon 28 dana hidratacije smanjio se intenzitet difrakcijskih maksimuma alita i belita, a povećao se intenzitet difrakcijskih maksimuma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ što se slaže sa literaturnim podacima. Moglo bi se djelomično objasniti da se količina kalcijeva hidroksida povećava zbog nižih vrijednosti difrakcijskih maksimuma silikatne faze (kalcij hidroksid nastaje hidratacijom alita i belita). Zbog složenosti hidratacijskih procesa postoji mogućnost i drugih objašnjenja.

5 ZAKLJUČAK

Istražen je utjecaj usporivača Cementol Retard R2 različitih masenih udjela, (0.2, 0.5 i 1.5%) na hidrataciju Portland cementa proizvođača „Našice cement“ tijekom 3, 7 i 28 dana.

- Ustanovljeno je da čvrstoća na savijanje i čvrstoća na tlak ovisi o količini uporabljenog usporivača. Tijek porasta čvrstoće na savijanje i čvrstoće na tlak zapravo su posljedica razvoja mikrostrukture i napredovanja hidratacije aktivnih mineralnih faza. Veća čvrstoća na tlak ne znači nužno i veću čvrstoću na savijanje istraživanog cementnog kompozita. Tijek porasta čvrstoće na tlak pokazuje veću pravilnost tijekom 3-28 dana hidratacije i kvalitativno se slaže s integralom ispod krivulje temperature u vremenu, što znači da je proporcionalan doseg hidratacije.
- Djelovanjem usporivača odgađa se završetak indukcijuskog razdoblja hidratacije. Zaustavljanje i ponovno pokretanje hidratacije (završetak indukcijuskog razdoblja i početak hidratacije silikatnih faza) posljedica je utjecaja usporivača na procese nukleacije i rasta hidratacijskih spojeva, ponajviše na hidrataciju alita. Vrijeme početka vezanja pripremljenih cementnih kompozita raste uz veći dodatak usporivača.
- Rendgenskom difrakcijskom analizom portland cementa određene su glavne mineralne faze portland cementa: alit (C_3S), belit (C_2S), tri-kalcij aluminat (C_3A) i ferit (C_4AF). Nakon 1 dana hidratacije ustanovljena je prisutnost etringita ($C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$), portlandita ($Ca(OH)_2$) i amorfne C-S-H faze.

LITERATURA

1. Vrbos, N. (1998). *Alkalijske soli u brzovezujućem i brzootvrnjavajućem cementnom materijalu*. Doktorska disertacija. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
2. <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/cement/>
(pristupila 17. ožujka 2018.)
3. M. Burečić, *Cementne sirovine* (seminarski rad), *Primjenjena mineralogija i petrologija*, Zagreb, 2012
4. Ukrainczyk, V. (1994) *Beton - Struktura, Svojstva, Tehnologija*, Alcor, Zagreb
5. Petrović, A. (2017). *Utjecaj troske visoke peći na hidrataciju portland cementa i razvoj mehaničkih svojstava cementnih mortova*. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
6. Krolo, P. (1999). *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*. Interna skripta. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
7. A.M. Neville and J.J. Brooks, *Concrete Technology*, John Wiley, New York, 1987.
8. Barbir, D. (2013). *Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalnokemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita*. Doktorska disertacija. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
9. <https://www.gzn.nat.fau.de/mineralogie/research/cement-mineralogy/>
(posjetila 03. travnja 2018.)
10. Lužaić, N. (2007). *Toplina hidratacije cementnog materijala*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
11. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DODACI_ZA_CEMENTNE_KOMPOZITE_-NASTAVNI_TEKST__12.04.2017.pdf
(Vrbos, N., *Dodaci za cementne kompozite*, Nastavni materijal, pristup: 06. travnja 2018.)
12. Đureković, A. (1996). *Cement, cementni kompozit i dodaci za beton*, (str. 1-192). IGH i Školska knjiga, Zagreb.
13. Horvat, G. (2015). *Reakcijska kalorimetrija*, (str. 633–644) *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, Vol. 64 (No. 11-12).

14. Zielenkiewicz, W. (2002), Margas, E., Theory of calorimetry, Kluwer Academic, Dordrecht.
15. Sabo, S. (2010). *Izrada diferencijalnog kalorimetra za određivanje topline hidratacije cementa*. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
16. Wadsö, L., Smith, A. L., Shirazi, H., Mulligan, S. R., Hofelich, J. T., *J. Chem. Ed.* 78 (2001), 1080-1086.
17. Höhne, G. W., Hemminger, W. F., Flammersheim, H. J., Differential scanning calorimetry, Springer, Berlin, str. 18 (2004)
18. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/measurement-type/microcalorimetry/>
(pristup 16. travnja 2018.)
19. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~kivan/Elektronskadifrakcija.htm>
(pristup 11. travnja 2018.)

POPIS SIMBOLA

m - masa, g

t / h - vrijeme

p / bar - tlak

T / K - temperatura

$\Delta T / K$ - promjena temperature

V / ml - volumen

mas. % - masni udio

$\alpha(t)$ - doseg hidratacije

$Q(t)$ - količina topline oslobođene u vremenu t , J/g

$Q(max)$ - količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji, J/g

n - parametar ovisan o dimenziji rasta kristala

k_1 - konstanta procesa na granici faza

n - cijeli broj (1,2,3..)

θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije

λ - valna duljina primjenjenog zračenja, nm

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

ΔT - razlika temperature mjerne ćelije i okoline, °C

ΔU - razlika potencijala, mV

σ - čvrstoća na tlak (N/m² ili MPa)

F - sila loma (N)

A - površina presjeka (mm²)

g - faktor za preračunavanje napona termosloga

XRD - rendgenska difrakcijska analiza

DMK - diferencijalni mikrokolorimetar

$K / J(kgh)^{-1}$ – koeficijent toplinske vodljivosti

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

T_{kal} / K – temperatura kalorimetra

T_{uz} / K – temperatura uzorka

POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

PC – portland cement

C₂S – larnit ili dikalcij silikat (2CaO×SiO₂)

C₃S – alit ili trikalcij - silikat (3CaO×SiO₂)

C₃A – trikalcij aluminat (3CaO×Al₂O₃)

C-S-H – kalcij-silikat-hidrat

C₄AF – Brownmillerit, tetrakalcij alumoferit (4CaO×Al₂O₃×Fe₂O₃)

C₂AS – dikalcij – alumosilikat (2CaO× Al₂O₃× SiO₂)

AFm faza – faza aluminij, željezo oksida i monosulfata

D– dihidrat (CaSO₄×2H₂O)

H – hemihidrat (CaSO₃×½H₂O)

A – anhidrit (CaSO₄)

ŽIVOTOPIS

Zovem se Ana Reiter. [REDACTED] Osnovnu školu Zdenka Turkovića završila sam u Kutjevu nakon čega 2007. godine upisujem Prirodoslovno matematičku Gimnaziju u Požegi. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Ekoinženjerstvo, upisala sam 2011. godine na Sveučilištu u Zagrebu. Stručnu sam praksu odradila u jednoj od vodećih tvrtki u RH za dezinfekciju, dezinsekciju, i deratizaciju pod nazivom „Sanitacija d.o.o“. Završni rad obranila sam na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, 11. srpnja 2016. godine pod mentorstvom prof. Vanje Kosara nakon čega upisujem Diplomski studij Ekoinženjerstvo. Tijekom studiranja bavila sam se raznim studentskim i izvan studentskim poslovima te aktivno sportskim aktivnostima, pet godina bila članica Studentskog zbora i sudjelovala na nekoliko Tehnologijada. Od 16. travnja 2018. zaposlena u Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu (HAOP) kao student u području struke.