

Alkalno aktivirana mineralna veziva

Batrac, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:149:115003>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marko Batrac

Alkalno aktivirana mineralna veziva
Alcali activated mineral binders

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Doc. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Juraju Šipušiću, izv. prof. na predloženoj temi i stručnom vodstvu prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i svima ostalima sa Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale.

Veliko hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila školovanje te mi pružila neizmjernu podršku.

Sažetak

Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari, anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće.

Hidratacija portland i portland bijelog cementa, aluminatnog cementa te vapna praćena je mjerenjem razlike potencijala između dvije elektrode u doticaju sa cementnom pastom. Istraženi su sljedeći materijali elektroda: nikal, volfram, te grafit. Također je ispitan utjecaj temperature na mjereni potencijal elektrode. Elektroda od volframa je osjetljiva na pH otopine, a promjena potencijala kvalitativno odgovara brzini razvoja topline hidratacije. Napon termoparova na doticaju raznih materijala je zanemariv prema promjeni potencijala sa promjenom temperature cementne paste. Mjerenje potencijala elektrode tijekom vezanja i očvršćivanja cementne paste je jednostavna metoda koja ne oštećuje uzorak, te ju je moguće koristiti u istraživačkom laboratoriju i u praksi. Par elektroda volfram-nikal ne pokazuje promjenu potencijala sa temperaturom. Da bi bilo moguće praćenje promjene potencijala sa temperaturom potrebno je koristiti par elektroda poluvodič-metal kao grafit-volfram te grafit-nikal.

Ključne riječi: Portland cement, bijeli portland cement, aluminatni cement, vapno, hidratacija, potencijal elektrode, pH

Abstract

Inorganic mineral binders, by definition, are substances, inorganic mineral origin, which, when mixed with water action of physicochemical processes over time cure or bind to solid stone similar creation of certain strength.

Portland cement, white portland cement, aluminous cement and lime setting and hardening had been studied by electrochemical measurements the potential difference between two metal electrodes in contact with the cement paste. The following electrodes materials were tested: nickel, wolfram and graphite. Potential changes due to imposed temperature changes had been also studied. Wolfram electrode is sensitive to pH changes and its potential change qualitatively corresponds to the rate of heat liberation curve. Thermocouple voltages at different conductors contact is insignificant compared to the potential changes caused by temperature changes of cement paste. Measurement of electrode potentials during cement setting and hardening enables easy and nondestructive way of cement characterization in laboratory and field measurements. A pair of electrodes wolfram-nickel does not show potential change with temperature. To make it possible to track changes potential with the temperature it is necessary to use a pair of electrodes of semiconductor-metal such as graphite-nickel and graphite-wolfram.

Keywords: Portland cement, white portland cement, aluminous cement, lime, hydration, the electrode potential, pH

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 4 |
| 2.1 VEZIVA I VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI ¹ | 5 |
| 2.1.1 VEZIVA | 5 |
| 2.1.2 PODJELA ANORGANSKIH MINERALNIH VEZIVA I KOMPOZITA | 5 |
| 2.1.3 Nehidraulična mineralna veziva ¹ | 7 |
| 2.1.3.1 Građevno vapno | 7 |
| 2.2 OPĆENITO O CEMENTU | 9 |
| 2.2.1 Povijesni razvoj cementa | 9 |
| 2.2.2 Klasifikacija cementa | 10 |
| 2.2.3 Podjela cementa | 11 |
| 2.2.4 Proizvodnja cementa | 19 |
| 2.3 HIDRATACIJA CEMENTA | 21 |
| 2.3.1 Faktori koji utječu na hidrataciju ⁸ | 22 |
| 2.3.2 Hidratacija portland cementa ⁸ | 23 |
| 2.3.3 HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA ¹² | 25 |
| 2.3.4 Hidratacija alita i belita ¹³ | 26 |
| 2.3.5 Hidratacija trikalcij aluminata ¹³ | 28 |
| 2.3.6 Hidratacija tetrakalcij aluminat ferita ¹³ | 29 |
| 2.4 ALKALIČNOST CEMENTNIH VEZIVA | 29 |
| 2.5 Korozija betona | 31 |
| 2.5.1 Korozija obojenih metala ²¹ | 32 |
| 2.5.2 Bakar i legure ²¹ | 32 |
| 2.5.3 Cink ²¹ | 32 |
| 2.5.4 Aluminij ²¹ | 33 |
| 2.5.5 Olovo ²¹ | 33 |
| 2.6 Pourbaixov dijagram ²² | 33 |
| 2.7 GALVANSKI ČLANAK ²⁴ | 34 |
| 2.8 INSTRUMENTACIJSKO POJAČALO | 36 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 38 |
| 3.1 MATERIJALI | 39 |
| 3.2 INSTRUMENTI | 39 |
| 3.3 OPIS RADA | 40 |
| 4. REZULTATI | 43 |
| 4.1 Vapno - boraks | 44 |
| 4.2 Vapno – boraks (bez korozije) | 46 |
| 4.3 Vapno | 48 |
| 4.4 Portland cement | 50 |
| 4.5 Bijeli portland cement | 54 |
| 4.5 Aluminatni cement | 57 |
| 5. RASPRAVA | 62 |
| 5.1 Vapno – boraks | 63 |
| 5.2 Vapno – boraks (bez korozije) | 65 |
| 5.3 Vapno | 65 |
| 5.4 Portland cement | 66 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 5.5 Bijeli portland cement | 67 |
| 5.6 Aluminatni cement | 68 |
| 6.ZAKLJUČAK | 70 |
| 7. LITERATURA | 72 |
| 8. PRILOZI | 76 |

ŽIVOTOPIS

1. UVOD

Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari, anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće. Najzastupljenije komponente u anorganskim vezivima izražene u obliku kemijskih spojeva, oksida, su u pravilu CaO , Al_2O_3 i SiO_2 , što ih onda svrstava u trokomponentne reakcijske sustave koji se i proučavaju kao takvi.

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Cement je nezaobilazan građevni materijal koji se koristi za pripremu betona jer je relativno jeftin i omogućuje pripremu veziva koje se lako oblikuje u svježem stanju. Godišnja proizvodnja cementa veća je od dvije milijarde tona, a masa betona koja se pripravi u svijetu godišnje iznosi više od sedam milijardi tona. Proizvodnja cementa, te veziva i betona kao proizvoda od cementa, obuhvaćena je brojnim nacionalnim standardima. Standardi su prilagođeni praksi, te same metode ispitivanja često nisu dovoljno osjetljive i precizne da omoguće bolje razumijevanje fizikalno-kemijskih procesa koji se odvijaju pri hidrataciji. Nadalje, sve su reakcije u ovakvom polifaznom i polidisperznom sustavu čvrsto-kapljevito vrlo spore. Kemijske reakcije između cementa i vode (voda je reaktant potreban za hidrataciju cementa, ne služi samo za pripremu cementne paste odnosno morta i betona) najbrže su tijekom prvih 12-tak sati, a brzina reakcije eksponencijalno opada nakon 24 h hidratacije, te se i dalje polagano odvija tjednima i mjesecima. Osim porasta čvrstoće cementnih materijala, smanjenja poroznosti i količine slobodne vode, dolazi i do značajnih promjena koncentracije iona kalcija, aluminijskih, silicijevih, sulfata, karbonata, alkalija itd., te promjene koncentracije vodikovih iona što se očituje porastom pH vodene otopine u porama cementnog materijala. Visoka pH vrijednost vode u porama betona posljedica je nastanka Ca(OH)_2 kao produkta hidratacije kalcijevih silikata s vodom, a vodena otopina zasićena s Ca(OH)_2 ima pH oko 12.5. Nadalje, alkalije, posebice kalij i natrij postižu vrlo visoke koncentracije, te pH vrijednost iznosi i preko 13. Visoka pH vrijednost vodene otopine u porama cementnog materijala štiti željeznu armaturu od korozije, no apsorpcijom CO_2 iz zraka dolazi do nastanka CaCO_3 i smanjenja pH vrijednosti vodene otopine u porama cementnog materijala. Na taj način, sa kisikom dostupnim iz zraka, dolazi do korozije armature koja razara beton zbog porasta volumena korozivnih produkata u odnosu na volumen armature koji je korodirao. Razvoj metode mjerenja pH vrijednosti betona *in situ*, na taj je način od velike praktične važnosti jer vrlo rano može ukazati na propadanje betonske konstrukcije, puno prije nego što nastupi oštećenje. Kao prvi korak u razvoju tzv. embedded

sustava, potrebno je odabrati povoljnu kombinaciju materijala/metala koji su osjetljivi na mjerenu fizičku veličinu, te postojani u uvjetima visoke vlažnosti i alkaličnosti.

2. OPĆI DIO

2.1 VEZIVA I VEZIVNI KOMPOZITNI MATERIJALI ¹

2.1.1 VEZIVA

Veziva kao pojam predstavljaju tvari čija je namjena da spajaju ili povezuju iste ili različite materijale u kompaktne cjeline. U suvremenom graditeljstvu ovaj osnovni pojam, spajanja i povezivanja neobično je važan, jer se na taj način realizira priprava građevinskih materijala kao osnovnih komponenti građenja, a isto tako osigurava stabilnost i opstojnost izgrađenih objekata. S obzirom na tako veliki značaj i ulogu samih veziva, u graditeljskoj praksi posebno značenje imaju baš anorganska mineralna veziva.

ANORGANSKA MINERALNA VEZIVA

Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari, anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće. Iz definicije proizlazi i njihova osnovna namjena pa se kao takve tvari najviše koriste za pripravu jednostavnih i složenih kompozita, kao što su malteri ili žbuke i sve vrste betona. Malteri i betoni kao složeni kompoziti pripremaju se miješanjem mineralnog veziva, agregata i vode u određenom međusobnom omjeru. Tako se formiraju mekane, plastične ili čak tekuće mase, koje zbog takvog svog početnog fizikalnog i kemijskog stanja omogućuju ispunjavanje prostora ili šupljina između osnovne graditeljske građe uz njihovo međusobno povezivanje i učvršćivanje.

2.1.2 PODJELA ANORGANSKIH MINERALNIH VEZIVA I KOMPOZITA

Podjela veziva može se izvršiti na više načina, što ovisi o pristupu samoj podjeli, pa se ista može napraviti prema:

- a) *načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine*
- b) *načinu stvrdnjavanja ili očvršćivanja i*
- c) *prema kemijskom sastavu.*

Prema načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine, veziva mogu biti podijeljena na:

- veziva pripremljena iz prirodnog oblika sirovine bez termičke obrade (**glina, ilovača**)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature dehidracije (**gips ili sadra**)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature kalcinacije (**vapno, hidraulično vapno, magnezitno vezivo i tzv. Sorel cement**)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature sintiranja (**silikatni ili portland cement**)
- veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature taljenja (**aluminatni cement**)

Prema načinu stvrdnjavanja i očvršćivanja veziva se dijele na:

- *hidraulična veziva i*
- *nehidraulična ili zračna veziva.*

Hidraulična veziva su ona veziva, koje vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svedeno da li se nalaze na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno).

Nehidraulična veziva su ona veziva koja vežu i stvrdnjavaju djelovanjem vode na zraku, a pod vodom ne mogu očvrnuti, jer su im produkti reakcija s vodom topljivi spojevi i nestabilni u vodi (ilovača, vapno i gips). Prema kemijskom sastavu veziva se mogu podijeliti na:

- **cement** (sve vrste cementa),
- **vapno** (sve vrste vapna)
- **gips** (sve vrste gipsa), i
- **glinu** kao vezivo.

Sva anorganska mineralna veziva s izuzetkom veziva na bazi gipsa i magnezitnog veziva pokazuju se kao više komponentni sustavi u kojima osnovni sastojci tih veziva i njihova zastupljenost utječu kako na njihova svojstva isto tako definiraju ili određuju i njihovu podjelu te svrstavanje u vrstu veziva. Najzastupljenije komponente u anorganskim vezivima izražene u obliku kemijskih spojeva, oksida, su u pravilu CaO , Al_2O_3 i SiO_2 , što ih onda svrstava u trokomponentne reakcijske sustave koji se i proučavaju kao takvi, kroz obradu i primjenu Gibbsovog pravila faza i analizu ternarnih faznih dijagrama kako kod provedbe procesa i reakcija u uvjetima njihove proizvodnje tako isto i u njihovoj uporabi.

2.1.3 Nehidraulična mineralna veziva¹

2.1.3.1 Građevno vapno

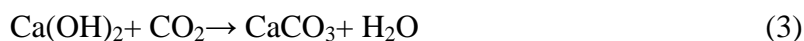
Građevno vapno predstavlja izrazito zračno ili nehidraulično vezivo, koje svoja vezivna svojstva iskazuje realizacijom uvjeta za provedbu reakcije;



a koja se realizira u dva stupnja. U prvom stupnju koji se događa kod pripreme hidratiziranog vapna kao Ca(OH)_2 ili kod pripreme samog zračnog veziva s anhidridnim CaO i reakcijom s vodom u mješavini vapno-voda-agregat odvija se reakcija koja se može prikazati kao :



U drugom stupnju vremenski proces vezivanja odvija se reakcijom

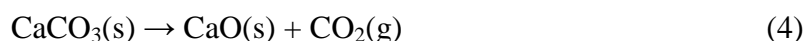


Po svom kemijskom sastavu građevno vapno se uglavnom sastoji iz CaO . Dobiva se zagrijavanjem odnosno pečenjem kao produkt termičke disocijacije dovoljno čistih vapnenaca ($95\text{-}99\% \text{CaCO}_3$), kod visoke temperature, ali koja je niža od temperature kod koje se dešava proces sintiranja ($1000 - 1300^\circ\text{C}$). Građevno vapno kao vezivni materijal može se podijeliti na dvije osnovne grupe i to:

- živo vapno, CaO i
- hidratizirano vapno, Ca(OH)_2

Živo vapno, CaO , može biti u komadastom obliku ili obliku praha, a hidratizirano vapno, koje se često naziva i gašeno vapno može biti u obliku praha, vapnene paste ili tijesta. Samo vapno, kao industrijski proizvod uglavnom sadrži CaO . Ono se osim kao vezivo (građevno vapno) često koristi kao jedna od najjeftinijih kemikalija i za druge industrijske slične svrhe. Osnovna sirovina za proizvodnju vapna je prirodni kamen, vapnenac, koji je po svom kemijskom sastavu CaCO_3 , sa sadržajem iznad $90 \text{ mas.}\%$ CaCO_3 , a samo u neznatnim količinama sadrži primjese kao onečišćenja. Kao onečišćenja u vapnencu često se nalaze oksidi željeza, silicija i aluminijska. Vapnenac je jedna od najrasprostranjenijih karbonatnih stijena u prirodi. Uglavnom je organskog podrijetla. Javlja se u svim geološkim formacijama. Ovisno o prisutnim primjesama vapnenac može biti i različito obojen tj. može biti bijel, žućkast, žut, sivkast, siv, smeđ do crn. Prema sadržaju primjesa razlikuju se dolomitni vapnenci koji kao primjese sadrže dolomite, zatim vapnenci koji sadrže lapore, glinu, pijesak, itd. Za proizvodnju vapna koriste se što je moguće čistiji vapnenci. Sirovina se po pravilu

eksploatira u otvorenim kamenolomima s dnevnim kopom. Priprema sirovine sastoji se u usitnjavanju na određenu veličinu komada ili zrna pomoću drobilica odnosno mljevenja u čeličnim mlinovima, što ovisi o primjeni peći za kalcinaciju. U slučaju prisutnih onečišćenja kao što su gline usitnjeni vapnenac se ispiru vodom, a zatim se klasira prosijavanjem. Vapnenac se peče u različitim vrstama peći, kod temperature 1000 do 1300°C. Peći mogu biti izvedene kao vertikalne, šahtne ili rotacijske peći. Sadašnja suvremena tehnologija u najvećem broju tehnoloških postupaka koristi vertikalne peći. Živo vapno, CaO, dobiva se prženjem kamena vapnenca do potpune disocijacije, odnosno do potpunog razlaganja i uklanjanja CO₂. Reakcija dobivanja vapna može se jednostavno prikazati jednačinom:



Ovaj proces termičke disocijacije karbonata odvija se pod određenim uvjetima temperature i tlaka. Kemijski sastav vapna, usko je vezan s kemijskim sastavom sirovine, tj. vapnenca. Osnovne komponente koje ulaze u sastav vapna su: CaO, MgO, CaSO₄, SiO₂, R₂O₃

2.2 OPĆENITO O CEMENTU

2.2.1 Povijesni razvoj cementa

Cement je nastao prije najmanje 12 milijuna godina. Kako je Zemlja prolazila kroz razdoblja intenzivnih geoloških promjena tako se stvarao prirodni cement kojeg su ljudi u početku koristili dok s vremenom nisu otkrili kako ga napraviti iz drugih materijala.²

Kroz povijest, cementni materijali, odigrali su ključnu ulogu. Naširoko su se koristili u antičko doba. Egipćani su koristili kalcinirani vapnenac, dok su Grci i Rimljani upotrebljavali vapno dobiveno grijanjem vapnenca te su dodali pijesak i grubo kamenje kako bi dobili beton.³

Stari Rimljani razvili su beton koji se mogao postavljati ispod vode (hidraulični cement). Njihova posebna mješavina sadržavala je vapno i vulkanski pepeo. Taj je beton tako čvrst da mnoge njihove građevine, mostovi i ceste postoje još i danas, 2000 godina nakon što su izgrađeni.² Cement je napravljen dodatkom drobljenog vulkanskog pepela u vapno, kasnije nazvan pucolanski cement po selu Pozzuoli blizu Vezuva, Italija.

Međutim, na mjestima kao što je Velika Britanija, gdje vlada oskudica vulkanskog pepela, korištena je drobljena opeka ili crijep kao zamjena. Rimljani su stoga vjerojatno prvi odredili svojstva cementnih materijala za specifične aplikacije i situacije. Marcus Vitruvius Pollio, rimski arhitekt i inženjer u 1. stoljeću prije Krista napisao je "Deset knjiga o arhitekturi" gdje daje povijesni uvid u drevne tehnologije.

Nakon Rimljana, u Europi dolazi do općeg gubitka vještina u izgradnji, osobito što se tiče cementa. Mortovi su otvrdnuli uglavnom karbonizacijom vapna što je spori proces. Pucolanski cement ponovno se počinje koristiti u kasnom srednjem vijeku. Velike srednjovjekovne katedrale kao što su Durham, Lincoln i Rochester u Engleskoj te Chartres i Reims u Francuskoj izgradili su visokokvalificirani zidari. Unatoč tome, nisu imali saznanja o tehnologiji kakvu su koristili Rimljani tisuću godina ranije.

Renesansa i doba prosvjetiteljstva donose nove načine razmišljanja što je dovelo do industrijske revolucije. U 18. stoljeću u Britaniji dolazi do potrebe za izgradnjom svjetionika, na dobro vidljivim stijenama, kako bi se spriječilo da se brodovi izgube. Konstantan gubitak trgovačkih i ratnih brodova doveo je do unapređenja tehnologije cementa. Smeaton, gradeći treći Eddystone svjetionik (1759 g.) na obali Cornwalla u jugozapadnoj Engleskoj, otkrio je da mješavina vapna, gline i drobljene šljake od željeza daje mort koji otvrdne pod vodom. Joseph Aspdin je 1824. patentirao materijal koji je u čvrstom stanju crvenkastožutom bojom

odgovarao vrlo dobrom građevinskom kamenu iz okolice Portlanda, a nazvao ga je portland cement. Dok se Aspdinu obično pripisuje izum cementa, njegov cement nije proizveden na dovoljno visokoj temperaturi da bi bio preteča modernog portland cementa. Ipak, bila je to velika inovacija i taj se razvoj smatra značajnim napretkom u ono doba.

Nekoliko godina kasnije, 1845 god., Isaac Johnson napravio je prvi moderni portland cement spaljivanjem mješavine krede i gline na mnogo višim temperaturama, sličnim onima koje se koriste i danas. Na tim temperaturama (1400 – 1500 °C) javlja se klinker i nastaju minerali koji su vrlo reaktivni te daju cement boljih primjenskih svojstava. Dok Johnson koristi iste materijale koji se koriste i danas, tri važna razvoja u procesu proizvodnje krajem 19. stoljeća dovode do modernog portland cementa: razvoj rotacijskih peći, dodatak gipsa za kontroliranje svojstava vezanja te korištenje kugličnih mlinova za mljevenje klinkera i sirovina.³

Proizvodnja portland cementa brzo se širi i na ostale europske zemlje te Sjevernu Ameriku. Tijekom 20. stoljeća, proizvodnja cementa raširila se diljem svijeta. Do početka 21. stoljeća, Kina i Indija postale su vodeći svjetski proizvođači cementa, a prate ih SAD, Brazil, Turska i Iran.⁴

2.2.2 Klasifikacija cementa

Riječ cement dolazi od latinskih riječi *caedere* = lomiti i *lapidem* = kamen⁵ te je skupni naziv za različite vrste hidrauličnih veziva⁶ koja vežu i stvrdnjavaju u kontaktu s vodom, bez obzira da li se nalaze na zraku ili pod vodom. Reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno). Što se tiče nehidrauličnih veziva, ona djelovanjem vode na zraku vežu i stvrdnjavaju, a pod vodom ne mogu očvrnuti jer su im produkti reakcije s vodom topljivi i nestabilni spojevi (glina, vapno i gips).⁵

U užem smislu, portland cement, čiji je osnovni sastojak klinker koji se dobiva pečenjem sirovine koja sadrži okside kalcija, silicija, aluminijska i željeza.⁶ Najčešće su to smjese vapnenca i gline u omjeru 3:1, a mogu biti prirodne (lapor 60–80% vapnenca) ili pripravljene tvornički.⁷ Pri sinteriranju na temperaturi od oko 1450 °C nastaju minerali klinkera, pretežito kalcijevi silikati i aluminati, a o njihovu omjeru ovise svojstva cementa: čvrstoća, toplina hidratacije, kemijska otpornost i dr. Klinker se melje u fini prah, cement, uz dodatak približno 3,5% gipsa, koji služi za usporavanje vezanja, tj. produženje stanja obradivosti.

Portland cement, osim klinkera i gipsa, može sadržavati i tvari koje same nemaju hidrauličnih svojstava (npr. troska visoke peći, pucolani, lebdeći pepeo), ali fino samljevene reagiraju s kalcijevim hidroksidom iz cementa i također očvršćuju u reakciji s vodom. Te tvari, osim za

uštedu, služe za poboljšanje nekih svojstava cementa, npr. za smanjenje topline hidratacije ili povećanje otpornosti prema sulfatima.⁶

2.2.3 Podjela cementa

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ova hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcij-silikat hidrati, kalcij-aluminat hidrati ili kalcij-aluminat-ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda, H₂O, već u obliku OH grupa iz čega proizlazi i stabilnost tako nastalih spojeva. Proces hidratacije kao osnova procesa vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva, pa tako i cementa podrazumijeva reakciju između vrlo fino usitnjenog veziva tj. cementa (cementni klinker + gips ili cementni klinker + gips + drugi dodaci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.¹

S obzirom na uporabu cementa kao veziva u graditeljstvu, a posebno u suvremenom graditeljstvu gdje se od veziva traži da udovolji nizu posebnih zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima u različitim uvjetima primjene, današnja suvremena tehnološka proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa koje su standardizirane i prema standardima može ih se različito podijeliti.

Prema tome, cimente kao izrazita hidraulična veziva može se najjednostavnije podijeliti na silikatni ili portland-cement i cimente koji se izvode iz čistog portland cementa te ostale cimente. Na taj način definira se podjela cementa¹ :

- **Silikatni cement** dijeli se u podgrupe :
 1. portland cement (PC), čisti portland cement
 2. Portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana,
 3. Bijeli cement,
 4. Metalurški cement
 - a) cement visoke peći, i
 - b) željezni portland cement
 5. Pucolanski cement, i
- **Aluminatni cement (AC)**

Silikatni ili portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se uopće proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Njegova godišnja proizvodnja u svijetu je tolika da (već 90-tih godina XX. stoljeća) iznosi preko 1,5 milijardi tona, čime ga se svrstava u najvažnije proizvode suvremene tehnolojske struke. ¹

U osnovi, portland cement kojeg je ispravnije nazivati *silikatnim cementom* dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine kod temperature sintriranja, a koja iznosi oko 1350 - 1450°C. Tako "pečeni" proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna, CaO_{sl}, melje zajedno s određenim iznosom 2 - 4mas.% prirodnog gipsa ili sadre, CaSO₄·2H₂O, što tek tada predstavlja konačni proizvod, silikatni, tj. portland cement ili jednostavno, cement.

Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, koja pokazuje približni sastav od oko 75% kalcij karbonata i oko 25% gline. Prirodna sirovina, lapor ili tupina, sadrži upravo takav sastav, koji zadovoljava taj zadani omjer, koji se može prikazati kao:

karbonatna komponenta : glinena komponenta = 3 : 1

što je omogućavalo da se kao takva izravno žari, tj. peče u svrhu dobivanja cementa. Prirodni gips ili sadra dodaje se cementnom klinkeru kod mljevenja i služi kao regulator vremena vezivanja, što je vrlo važno i praktično svojstvo cementa, zbog čega je taj dodatak cementnom klinkeru određeno vrijeme u razvoju tehnologije cementa bio i strogo čuvana tajna proizvođača cementa. Dodatak gipsa utječe na svojstva obradljivosti i ugradljivosti svježih pripremljenih cementnih kompozitnih materijala, kao što su malteri i betoni.

Ako se izvrši kemijska analiza cementnog klinkera, odnosno cementa, pokazat će se da su glavne kemijske komponente: CaO, SiO₂ i Al₂O₃ uz Fe₂O₃. Ostale komponente javljaju se u mnogo manjim iznosima i predstavljaju sporedne ili minor komponente, kao što su: MgO, K₂O, SO₃, P₂O₅ i dr. Od četiri glavne komponente, CaO je izrazito bazična, SiO₂ je izrazito kisel, dok su Al₂O₃ i Fe₂O₃ u odnosu na CaO kiselog karaktera. Al₂O₃ je amfoternog karaktera. Osnovne komponente: CaO, Al₂O₃, SiO₂ i Fe₂O₃ u procesu sinteze cementnog klinkera, međusobnim reakcijama pod zadanim uvjetima stvaraju klinker minerale, koji u reakcijama s vodom pri uporabi cementa stvaraju konačne produkte hidrauličnih svojstava. Stvaranje klinker minerala ili sinteza cementnog klinkera dešava se provedbom procesa sintriranja i odvijanjem visoko temperaturnih reakcija u krutom ili čvrstom stanju. Za provedbu procesa sintriranja i reakcija koje se provode u krutom i djelomično tekućem stanju poseban značaj imaju međusobni površinski dodiri reaktanata, gdje se reakcijom stvara produkt kao međusloj između još neizreagiranih reaktanata i koji je prepreka daljnjoj reakciji.

Daljnji napredak reakcija određuje brzina difuzije jedne ili oba dvije komponente kroz sloj nastalog produkta. Reakcije u krutom ili čvrstom stanju obično se odigravaju neposredno poslije termičkih disocijacija karbonata i dehidroksilacije glina. Ove reakcije prethode osnovnom procesu djelomičnog ili potpunog taljenja klinkera kao produkta i imaju odlučnu ulogu za njegovu konačnu kakvoću ¹

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav portland-cementnog klinkera

| Sastojak | w, (mas. %) | Sastojak | w, (mas. %) |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 16-26 | CaO | 56-67 |
| Al ₂ O ₃ | 4-8 | MgO | 1-5 |
| Fe ₂ O ₃ | 2-5 | Na ₂ O + K ₂ O | 0-1 |
| Mn ₂ O ₃ | 0-3 | SO ₃ | 0.1-2.5 |
| TiO ₂ | 0-0.5 | P ₂ O ₅ | 0-1.5 |
| Gubitak žarenjem | | | 0-0.5 |

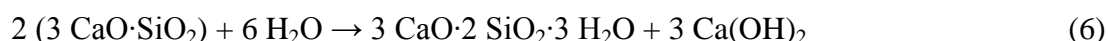
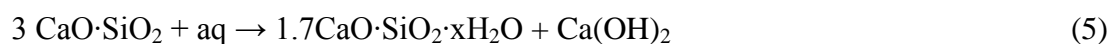
Iz ovog osnovnog sastava u običnom ili normalnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza, a koje se obično prikazuje bruto formulama kao oksidne spojeve i ako oni to nisu.

GLAVNI ILI OSNOVNI MINERALI CEMENTNOG KLINKERA

Trikalcij-silikat, odnosno C₃S ili alit, 3CaO·SiO₂⁷ (tj. C₃S s "onečišćenjima") glavni je mineral običnog portland-cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50%) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa na 7 i 28 dana.

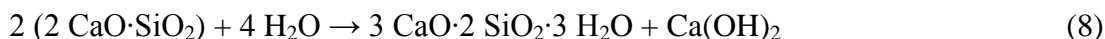
Veže se s vodom oslobađajući znatne količine gašenog vapna (Ca(OH)₂) i topline (500 J/g).

Razvija čvrstoću tijekom nekoliko tjedana te najviše doprinosi konačnoj čvrstoći cementa.



Dikalcij-silikat, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, odnosno C_2S ili belit⁸

je drugi najzastupljeniji mineral silikatnog klinkera. Kao i alit, hidratacijom oslobađa gašeno vapno i toplinu, ali u manjoj količini. Jednoliko razvija čvrstoću tijekom 28 dana, a nakon toga je glavni nosilac prirasta čvrstoće. Ima četiri kristalne modifikacije, ali samo β modifikacija pokazuje vezna svojstva. Belitna ili β - C_2S pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od paste C_3S ili alita, ali nakon dugog vremena reakcije njihove konačne čvrstoće su približno jednake. C_2S daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Niske je topline hidratacije, koja iznosi oko 251 J/g

***Trikalcij-aluminat, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, odnosno C_3A ili aluminantna faza⁷***

Za razliku od C_3S -a i C_2S -a, "čisti" trikalcij-aluminat, C_3A , nema polimorfni modifikacija. Pojavljuje se u kristalnom i amorfnom obliku. Trikalcij aluminat vrlo brzo reagira s vodom, što dovodi do smanjenja obradivosti betona, ali nema posebno izražene hidraulične karakteristike. Amorfni oblik dobiva se naglim hlađenjem klinkera. S vodom burno reagira i oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Dodatak sadre ili gipsa usporava njegovu burnu reakciju.

Tetrakalcij-aluminat-ferit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, odnosno C_4AF ili feritna faza⁷

Tetrakalcij aluminat ferit (celit)⁷, $4 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ima hidrate slične onima trikalcij aluminata. Nije bitan za konačnu čvrstoću, jer ujednačeno pridonosi razvoju čvrstoće u svim periodima. Toplina hidratacije iznosi 420 J/g.

Tablica 2. Mineraloški sastav silikatnog cementa

| Naziv | Kemijska formula | Oznaka |
|----------------------------|---|-----------------------|
| Trikalcij silikat | $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_3S |
| Dikalcij silikat | $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_2S |
| Trikalcij aluminat | $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A |
| Tetrakalcij aluminat ferit | $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF |

Od manje zastupljenih sastojaka cementa važnu ulogu mogu imati alkalni oksidi, Na_2O i K_2O , tzv. alkalije.⁹ U kontaktu s vodom trenutno prelaze u hidrokside NaOH te KOH . U dužem kontaktu sa zrakom, koji uvijek sadrži nešto vlage i CO_2 , prvo vežu vlagu, a zatim i ugljični dioksid te prelaze u karbonate. Natrij i kalij karbonat (Na_2CO_3 i K_2CO_3) ubrzavaju vezanje cementa te mogu izazvati lažno vezanje, što je štetna pojava.⁵ Mogu reagirati s nekim reaktivnim agregatima te izazivati razaranje betona⁹, tj. alkalno-silikatnu reakciju.⁴ U svezi s količinom gipsa, alkalije mogu bitno utjecati na brzinu prirasta čvrstoće cementa.⁹ Osim toga, alkalije iz cementa spadaju u jake lužine. Vodena otopina, komponenta cementne paste, oštećuje sve organske tvari pa tako može i nagristi kožu.⁵

Stoga, mala zastupljenost pojedinih spojeva u cementu ne znači ujedno i njihovu manju važnost i utjecaj. Ovo vrijedi i za slobodno vapno (CaO) te magnezij oksid (MgO), koji u relativno malim količinama mogu izazvati nepostojanost volumena cementa. Pri temperaturama sinteriranja klinkera najvećim dijelom CaO i MgO ulaze u čvrstu otopinu raznih složenih spojeva, ali kao izolirane čestice, porijeklom iz agregata, imaju kubičnu kristalnu strukturu. U ovakvom obliku slobodno vapno te magnezij oksid (mineral periklas) sporo hidratiziraju te mogu izazvati nepostojanost volumena cementa.⁹

Prema sastavu silikatni cement dijeli se u podgrupe :

Čisti portland cement sastoji se od minerala klinkera i dodatka gipsa. Svojstva cementa određuju se međusobnim odnosom glavnih minerala u klinkeru. Na taj način se proizvode cementi s izraženom ranom čvrstoćom, niskom toplinom hidratacije ili otpornošću na sulfate ili kiseline.

Portland cement s dodacima dobiva se mljevenjem običnog portland klinkera uz dodatak gipsa te do 35% troske, pucolana ili vapnenca. Svojstvima je sličan portland cementu, ali se dodatkom troske ili pucolana snižava toplina hidratacije te povećava otpornost na sulfate. Međutim, dodatak vapnenca smanjuje propusnost betona pa se takvi cementi proizvode uz dodatak jedne komponente ili njihove mješavine.

Bijeli cement dobiva se mljevenjem bijelog portland-cementnog klinkera uz dodatak regulatora vezanja. Bijeli portland cementni klinker napravljen je od probranih i nebojenih sirovina bez Fe_2O_3 prema sastavu je čisti portland cement, ali je razlika u tome da se klinker proizvodi iz vapnenca visoke čistoće i kaolina (gline) bijele boje zbog toga što ne sadrži željezo (Fe_2O_3). Mljevenje klinkera vrši se u mlinovima s porculanskim kuglama i oblogom kako se tijekom proizvodnje ne bi izgubila bijela boja koja služi pri izradi dekorativnih betonskih konstrukcija.

Metalurški, pucolanski te miješani cement dobivaju se mljevenjem portlandskog klinkera uz dodataka više od 30-85 % troske, pucolana ili njihove mješavine. Imaju nisku toplinu hidratacije te izrazitu kemijsku otpornost.

Tablica 3. Označavanje vrste i klase silikatnog cementa

| Oznaka npr: CEM II/A-M (S-V-L) 32,5 R | Značenje | |
|--|----------|---|
| Vrsta cementa | CEM I | čisti portland cement |
| | CEM II | portland cement s dodacima |
| | CEM III | metalurški cement |
| | CEM IV | pucolanski cement |
| | CEM V | miješani cement |
| Mješavina mineralnih dodataka | M | ako u oznaci postoji M, cement sadrži mješavinu dodataka a u suprotnom samo jedan dodatak |
| Količina mineralnih dodataka | A | 6 – 20 % |
| | B | 21 – 35 % |
| Vrsta mineralnih dodataka | S | zgura visoke peći |
| | V | leteći pepeo pucolanskih svojstava |
| | VV | leteći pepeo pucolanskih i hidr. svojstava |
| | T | škriljevac pečen na oko 800 °C |
| | L | vapnenac s najviše 0,50 % ugljika organskog porijekla |
| | LL | vapnenac s najviše 0,20 % ugljika organskog porijekla |
| | P | prirodni pozolan (tufovi) |
| | Q | prirodni pucolan termički obrađen |
| | D | filtrarski prah |
| Klasa cementa | 32,5 | tlačna čvrstoća nakon 28 dana (MPa) |
| | 42,5 | |
| | 52,5 | |
| Prirast čvrstoće | N | normalni |
| | R | visoka rana čvrstoća |

Što se tiče **aluminatnog cementa** on pripada vrsti specijalnih cementa, a proizvodi se mljevenjem klinkera dobivenog taljenjem ili sinteriranjem. Bitno se razlikuje kemijski i mineraloški od prethodno opisanog silikatnog cementa. Sadrži preko 45% monokalcijeva aluminata (CA) koji predstavlja njegov glavni mineral. Aluminatni cement predstavlja hidraulično vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka, osim vode. Aluminatni cementni klinker dobiva se mljevenjem vapnenca (~ 60 %) i boksita (~ 40 %)¹.

Svojstva i vrsta cementa ovise o primijenjenom postupku (sinteriranje, taljenje) te upotrijebljenim sirovinama. Većina tog cementa dobiva se taljenjem vapnenca i boksita.

Prema udjelu aluminata, cement se klasificira i označava. Glavna oznaka je KAC (kalcij aluminatni cement), a nakon toga dolazi brojka koja označava udio aluminata. Postoje tri osnovne skupine aluminatnog cementa:

- cement s niskim udjelom aluminata (npr. KAC 40)
- cement sa srednjim udjelom aluminata (npr. KAC 50)
- cement s visokim udjelom aluminata (npr. KAC 70).

Tablica 4. Klasifikacija aluminatnog cementa

| Vrsta | Al ₂ O ₃ , % (KAC) | Fe ₂ O ₃ , % | SiO ₂ , % | CaO, % | Proizvodni proces | Boja |
|---|---|------------------------------------|----------------------|---------|-----------------------|-----------------|
| visok sadržaj Fe ₂ O ₃ (standard) | nizak udio aluminata 36 – 42 | 12 - 20 | 3 - 8 | 36 - 42 | taljenje | tamno siva |
| niski sadržaj Fe ₂ O ₃ | srednji udio aluminata 48 – 60 | 1 - 3 | 3 - 8 | 36 - 42 | taljenje/sinteriranje | svjetlo siva |
| bez Fe ₂ O ₃ | visok udio aluminata 65 - > 80 | 0 – 0,5 | 0 – 0,5 | 17 - 27 | sinteriranje | bijela |

Aluminatni cement brzo postiže čvrstoću od 75 N/mm², pa nakon 24 sata ima čvrstoću kakvu obični portland cement postigne tek nakon 28 dana.⁶ Porast čvrstoće betona s aluminatnim cementom uglavnom se završava u toku tri dana, nakon čega, ukoliko temperatura betona duže vrijeme prelazi 25-30 °C može doći i do pada čvrstoće. Do ovog dolazi u toku hidratacije cementa kada u navedenim uvjetima dolazi do prekrizalizacije kalcij-hidroaluminata u stabilni trikalcij-aluminat. Taj proces ne vodi punom razaranju betona zahvaljujući činjenici da se pri tome stvara nova kristalizacijska struktura očvršćivanja, čiji su nosioci kristali trikalcij-aluminata. Oslobađa velike količine topline hidratacije. Otporan je u morskoj vodi i ima veliku otpornost na sulfate i kiseline, međutim, nije otporan na vode koje sadrže lužine.⁷ Vrlo je skup te se ne smije miješati sa drugim cementima (ni s vapnom) jer mu se skraćuje vrijeme vezivanja i konačna čvrstoća. Najviše se primjenjuje pri izradi vatrostalnih mortova i betona za obloge peći u procesnoj industriji.⁶ Osim toga, primjenjuje se u

građevinarstvu gdje postoje zahtjevi za brzim postizanjem čvrstoće.⁵ Možemo ga susreti još i pod nazivima visokoaluminatni, taljeni ili Lafarge cement.⁶

Osim prema mineralnom sastavu, cemente možemo podijeliti i prema njihovoj namjeni pa tako imamo *cemente opće namjene* među koje spada većina silikatnih cemenata te na *cemente posebne namjene ili specijalne cemente* gdje spadaju:

- cementi niske toplinske hidratacije
- sulfatno otporni cementi
- bijeli cement
- aluminatni cement⁵

2.2.4 Proizvodnja cementa

Dvije osnovne sirovine za proizvodnju cementa su glina i vapnenac.⁷ Sirovine za proizvodnju silikatnog ili PC su u osnovi karbonatna komponenta kojom se osigurava CaO i glinena komponenta kojom se osiguravaju Al_2O_3 i SiO_2 , te Fe_2O_3 .

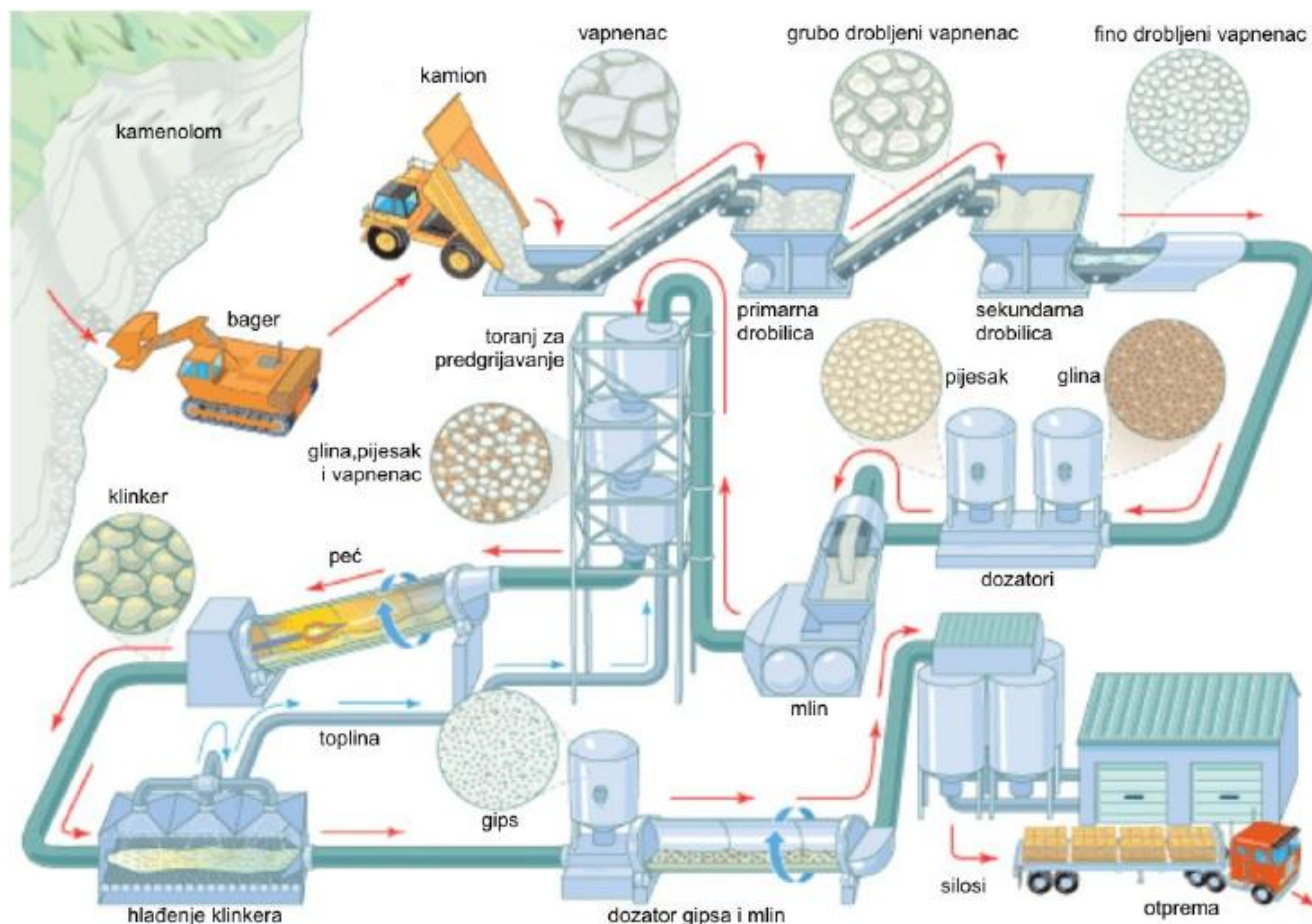
Kemijski spojevi koji čine klinker su kalcijevi silikati, aluminati ili aluminoferiti. Ti spojevi tvore četiri najzastupljenija minerala u klinkeru, a to su alit, belit, aluminat i ferit koji su već spomenuti u prethodnoj cjelini. Ovi oksidi u klinkeru ne postoje kao slobodni, već međusobnim spajanjem tvore navedene minerale.⁵

Postoje dvije vrste tehnologije: *mokri* i *suhi postupak*. Takav proces proizvodnje obično sadrži nekoliko faza⁶:

- Eksploatacija mineralnih sirovina bušenjem, miniranjem ili strojnim iskopom. Dobiva se materijal širokog granulometrijskog i nejednolikog kemijskog sastava. Veličina zrna se kreće od nekoliko milimetara pa do nekoliko metara.⁵
- Priprema (oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera. Osnovne sirovine se usitnjavaju i homogeniziraju u sirovinsko brašno (mulj).⁶ Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine važan je za kvalitetu i svojstva cementa. Sirovine se melju na veličinu zrna obično ispod $90\ \mu\text{m}$.⁵
- Takva mješavina se suši i peče u rotacionoj peći na visokoj temperaturi ($1400\text{--}1500\ \text{°C}$) te nastaje klinker.⁷ Rotaciona peć je u obliku čeličnog cilindra promjera nekoliko metara i

dužine 50–200 metara. Iznutra je obložena visokotemperaturnim ciglama. Osim rotacione peći, koriste se još i vertikalne gdje nije potrebno mljevenje sirovine. Produkti su tamno smeđe granule klinkera veličine 1–25 mm. Tako dobiveni klinker melje se na dimenzije cementa (ostatak na situ od 90 μm manji od 3%).⁵

- Nakon izlaska iz peći klinker se hladi do temperature od 300 °C.⁷ Toplina koja je dobivena hlađenjem ponovno se iskorištava u tornju za predgrijavanje.⁵
- Dodatak gipsa koji regulira vrijeme vezivanja. Sprječava trenutno vezanje.⁷
- Najmanje 15 dana mora odstajati u silosima.⁷
- Pakiranje u vreće od 50 kg ili specijalne cisterne.⁷



Slika 1. Suvremeni postupak proizvodnje cementa ⁵

2.3 HIDRATACIJA CEMENTA

U kemiji cementa termin hidratacija znači sveukupne promijene koje nastaju kada se anhidritni cement ili jedan od njegovih minerala pomiješa s vodom. Mehanizam hidratacije se osniva na otapanju mineralnih faza nakon čega dolazi do taloženja hidrata iz otopine¹⁰. Hidratacija je egzotermna reakcija i praćena je oslobađanjem topline, a količina topline ovisi o sastavu cementa. Hidratacija portland-cementa slijed je kemijskih reakcija između minerala portland-cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Reakcije pomoću kojih cement postaje vezivno sredstvo događaju se nakon miješanja cementa s vodom. Tako započinje proces hidratacije.⁹ Molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica i omogućavaju njihovo bolje sređivanje u novonastale gel i kristalne strukture. Pritom silikati i aluminati formiraju produkte hidratacije, hidrate. Zamiješana cementna pasta postepeno prelazi u očvrsnulu hidratiziranu cementnu pastu.⁷

Proces hidratacije ima nekoliko faza. U prvoj fazi (5-10 h od trenutka miješanja cementa i vode) zapaža se pojava vezivanja, nakon koje dolazi do očvršćivanja (prelazak cementne paste u cementni kamen).⁷ Pasta gubi obradivost i konzistenciju.⁷ Vrijeme vezivanja je vremenski period od trenutka miješanja cementa s vodom do trenutka kada cementna pasta izgubi svoju plastičnost. Očvršćivanje je dugotrajan proces koji može trajati od par mjeseci pa do nekoliko godina. U početku je vrlo intenzivan, dok kasnije sve više i više usporava te asimptotski teži određenoj graničnoj vrijednosti.⁷

Proces hidratacije je egzoterman što znači da se oslobađa toplina (toplina hidratacije). Ovisno o kemijskom sastavu cementa oslobađa se toplina do 500 J/g.

Tablica 5. Vrijednosti topline hidratacije ovisno o kemijskom sastavu cementa ⁷

| Mineralni sastojak | Toplina hidratacije (J/g) |
|--------------------|---------------------------|
| C ₃ S | 502 |
| C ₂ S | 260 |
| C ₃ A | 867 |
| C ₄ AF | 419 |

Tablica 6. Topline hidratacije u J/g cementa.¹¹

| Vrsta cementa | 1 dan | 2 dana | 7 dana |
|---------------|---------|---------|---------|
| AC | 322-389 | 326-398 | 328-397 |
| PC | 96-192 | 176-272 | 196-314 |

2.3.1 Faktori koji utječu na hidrataciju ⁸

Tijekom hidratacije brzina značajno varira. Prvi od razloga zašto je to tako se jasno vidi u adijabatskom procesu gdje temperatura bitno utječe na brzinu hidratacije. Drugi razlog su različiti tipovi reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Tri najčešće reakcije su:

- interakcija na granici faza
- nukleacija te rast produkata hidratacije
- difuzija kroz sloj produkata hidratacije formiran oko čestice koja hidratizira

Interakcija na granici faza dominira u periodu rane hidratacije, dok difuzija nastupa u kasnijem periodu. Reakcija na promjenu temperature ovisi o pojedinom tipu. Naravno, različite komponente klinkera različito reagiraju na promjene u temperaturi. Efekt temperature na brzinu reakcije kakav se uočava na makrorazini je u biti sumarni rezultat temperaturnih utjecaja na različite komponente klinkera i različite tipove reakcija.

Parametri koji određuju oblik krivulje hidratacije, odnosno utječu na brzinu reakcije su:

- vrsta cementa
- vodocementni omjer
- temperatura pri kojoj se odvija reakcija
- prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka

2.3.2 Hidratacija portland cementa ⁸

Procesom hidratacije portland cement mijenja se iz tekućeg sustava u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna izdržati opterećenje bez znatnih deformacija. Ugušćivanjem se smanjuje poroznost. Očvršćivanje dovodi do konačnih mehaničkih svojstava. Reakcija hidratacije ide sve dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcije.

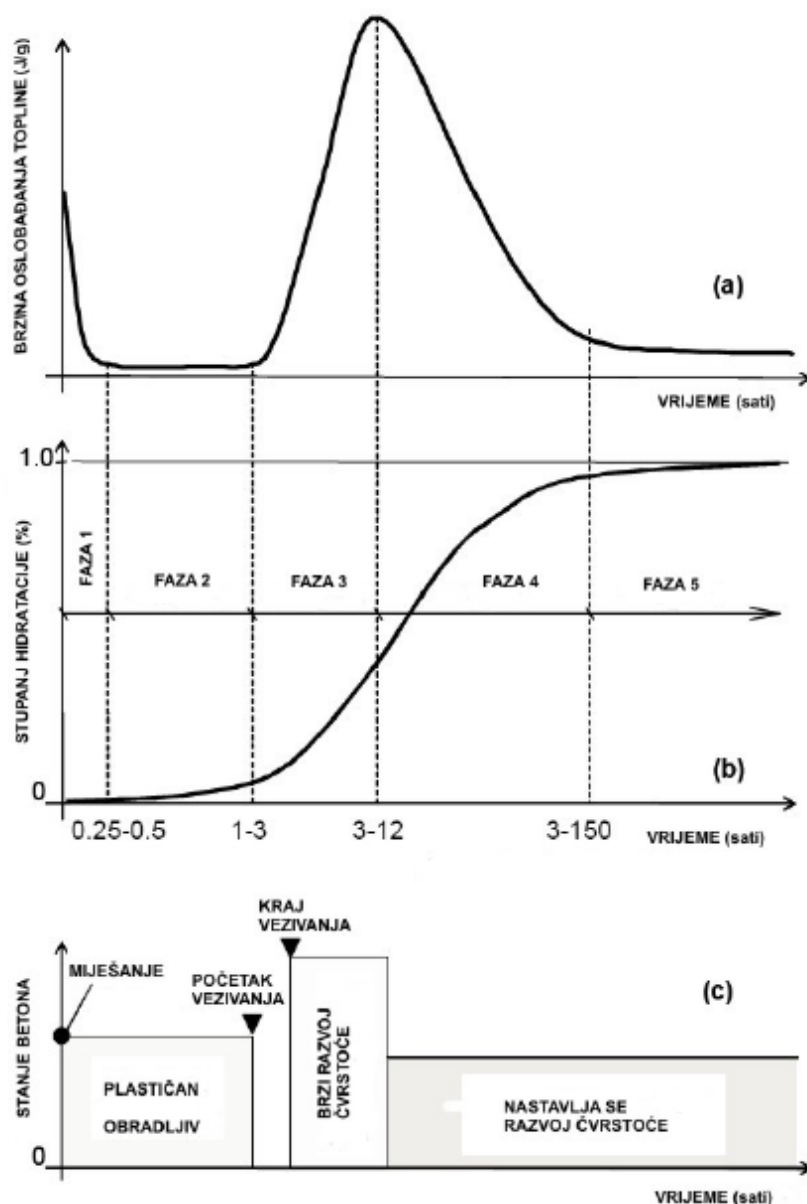
Osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije (mjerjenje promjena kemijskog sastava, brzina prolaska ultrazvuka, promjene volumena, promjene entalpije te promjena u konzistenciji i čvrstoći cementne paste) čini razvoj kemijskih, fizikalnih, mehanički i električnih svojstva cementne paste ili betona koja ovise o napredovanju hidratacije cementa. Uobičajen, ali pojednostavljen način prikaza napredovanja reakcije hidratacije portland cementa je pomoću krivulja oslobađanja topline.

Ciklus oslobađanja topline, bez obzira da li se radi o hidrataciji cementne paste, hidrataciji cementa u mortu ili hidrataciji betona, može se podijeliti u više faza. Slika 2. prikazuje faze u procesu hidratacije portland cementa u betonu. Također, prikazuje i razvoj stupnja hidratacije te promjene svojstva betona ovisno o fazi hidratacije.

Faza 1 ili period brzog oslobađanja topline započinje odmah nakon dodavanja vode cementu. Visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Alkalnost cementne paste naglo se povećava na pH veći od 12. Etringit usporava hidrataciju C_3A te brzina reakcije naglo opada. Ova faza uglavnom traje 15 do 30 minuta.

2. faza ili indukcijski period gotovo nema reakcija. Na slici 2. prikazan je kontinuiran stupanj hidratacije. U ovoj fazi je moguće rukovanje i ugradnja portland cementa, tj. betona. Može doći do izdvajanja vode prije početka vezanja koji nastaje na kraju faze te cementa pasta postaje kruća. Na sobnoj temperaturi trajanje ove faze je od 1 pa do 3 sata.

Faza 3 ili period akceleracije nastupa kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S i C_3A . Postiže se maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi njegovanja, ova faza može trajati od 3 do 12 sati. Cementna pasta je podložna jakom pužanju ovisno o tome da li je izložena opterećenju. Dakako, postoji li prisutnost alkalija ili povećanjem finoće mliva cementa može doći do ubrzanja ove faze.



Slika 2. Prikaz faza procesa hidratacije portland cementa u betonu: krivulja brzine oslobađanja topline hidratacije (a), razvoj stupnja hidratacije (b), promjena svojstva betona ovisno o fazi hidratacije (c)

U 4. fazi ili periodu usporavanja većina reakcija hidratacije će se završiti. Kako je brzina reakcije vrlo mala, dovodi do toga da je i vrlo mala količina oslobodene topline hidratacije. Ova faza može trajati između 4 i 150 sati.

U periodu difuzije (faza 5) završavaju se sve reakcije, a beton postiže konačnu čvrstoću.

2.3.3 HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA¹²

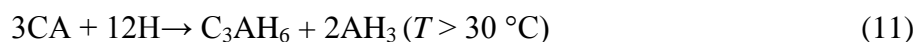
CA, monokalcij-aluminat, je najzastupljeniji mineral u AC. Proces njegove hidratacije je vrlo brz, slika 3, što AC daje jaku hidratnu aktivnost i brzo očvršćavanje cementa. U prvim satima brzina hidratacije je najveća, što dovodi do brzog oslobađanja velike količine topline, zbog toga je sa aluminatnim cementom moguće raditi pri niskim temperaturama.

Hidratacija AC se odvija u tri stupnja:

- otapanje glavnih komponenti,
- taloženje kristala iz prezasićene otopine,
- transformacija kristala.

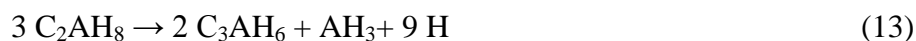
Hidratacija AC odvija se kroz početno otapanje CA i taloženje CAH_{10} i C_2AH_8 iz prezasićene otopine, a dolazi i do stvaranja aluminatnog gela. Nastali aluminatni gel doprinosi stvaranju mikro strukture, jer starenjem u pasti prelazi u kristaliničnu formu AH_3 , gipsit. Primarno nastali heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode. Navedeno prikazuju sljedeće jednačbe

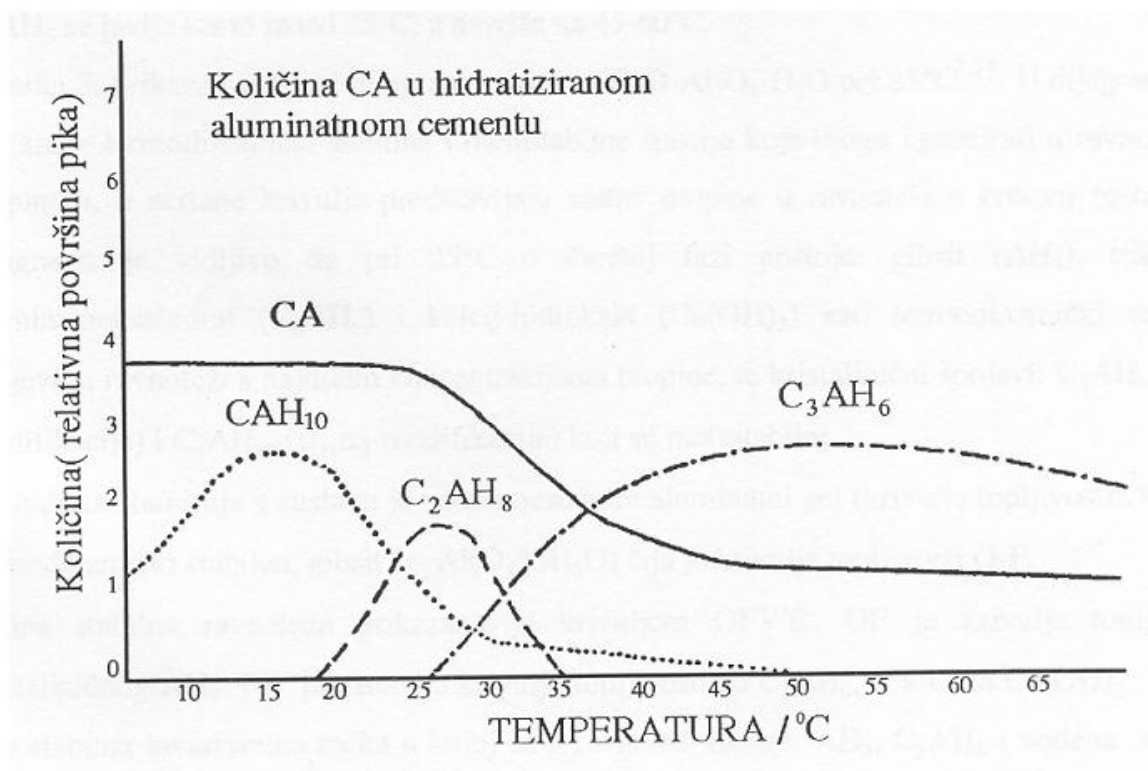
Hidratacija:



Primarno nastali metastabilni heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 koji čine kompaktnu strukturu transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz porast poroznosti i oslobađanje vode:

Transformacija:



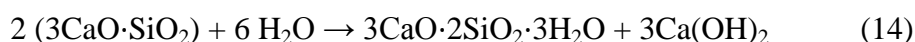


Slika 3. Produkti hidratacije aluminatnog cementa u ovisnosti o temperaturi hidratacije.

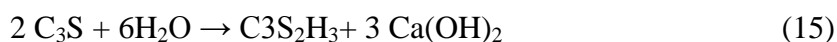
Ove reakcije odvijaju se istodobno, a količina nastalih produkata bitno ovisi o temperaturi i bazičnosti okoline. CAH₁₀ nastaje u intervalu temperatura od 0-50° C, a najveća količina pri 15-20° C. Nastajanju C₂AH₈ pogoduje temperatura od 20-35° C, a najviše ga je pri 25-30° C. C₃AH₆ se javlja samo iznad 25° C, a najviše pri 45-60° C (Slika 3). Za razliku od PC, hidratacija AC vrlo ovisi o temperaturi, dajući strukturno različite produkte hidratacije koji mijenjaju svojstva materijala. Za sigurnu primjenu, dobru trajnost i funkcionalnost materijala potrebno je poznavanje reakcija hidratacija te razvoja mikro strukture.

2.3.4 Hidratacija alita i belita ¹³

Hidratacija alita, C₃S može se pojednostavljeno prikazati jednadžbama :



ili



ili još jednostavnije



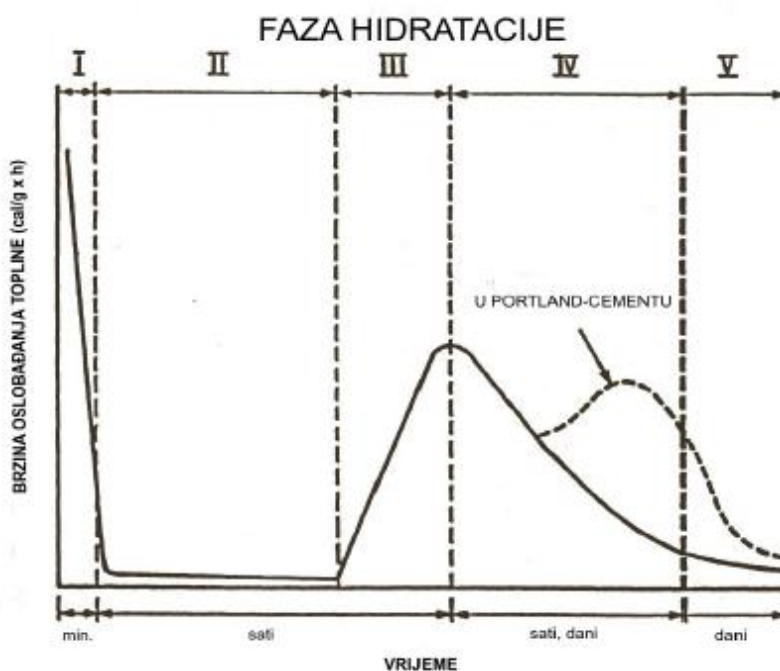
Hidratacija belita, C_2S pojednostavljeno prikazuje jednažba :



Kako procesom hidratacije silikatnih komponenti iz cementnog klinkera, a time i silikatnog cementa ne nastaju silikat hidrati točno definiranog sastava, što znači da su indeksi uz C, S i H promjenjivi, radi jednostavnosti prikaza hidratacije i C_3S i C_2S uobičajeno je iste označavati samo kao C-S-H. Iz toga razloga hidratacija C_3S općenito se prikazuje kao:



C-S-H je definiran kao gel zbog velike specifične površine. Izraz C-S-H ne upotrebljava se samo za produkte hidratacije alita već i za slabo kristalinične C-S-H različitog sastava, uključujući i one nastale hidratacijom slobodnog vapna te koloidnog silicijevog dioksida. Napredovanje hidratacije C_3S najčešće se određuje praćenjem brzine razvijanja topline kondukcijskim kalorimetrom. Kao rezultat dobije se kalorimetrijska krivulja (slika 4).

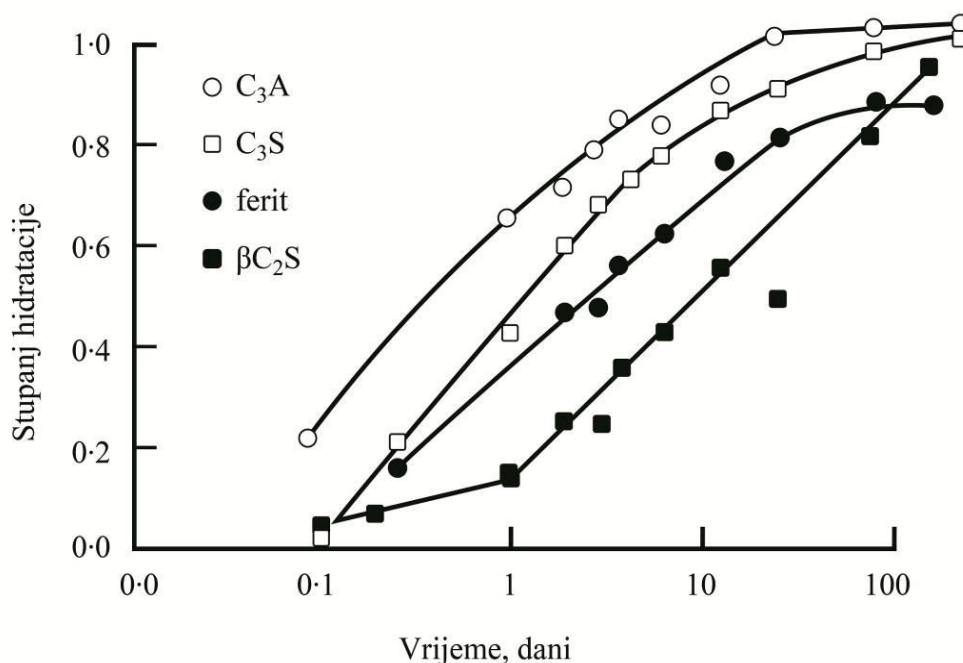


Slika 4. Brzina oslobađanja topline hidratacije C_3S i portland cementa dobivene kondukcijskom kalorimetrijom⁸

Praćenje brzine hidratacije preko količine oslobođene topline u vremenu sastoji se od nekoliko faza. Brzina prvo prolazi kroz inicijalni maksimum, pada do minimuma, tzv. indukcijskog razdoblja te prolazi kroz maksimum i potom postupno opada.

Mehanizam i kinetika hidratacije β - C_2S vrlo su slični onima kod alita. Međutim, kod belita je mnogo manja brzina reakcije te udio CH koji iznosi otprilike 1/5 udjela CH kod hidratacije C_3S . Ispitivanja nuklearnom magnetskom rezonancijom su pokazala da su silikatni lanci u starim C_2S pastama duži i bolje raspoređeni nego oni u C_3S pastama.

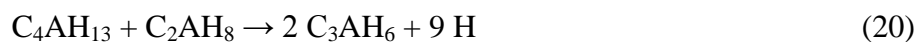
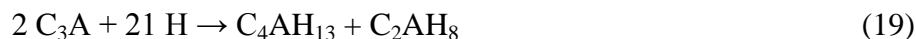
Slika 5. prikazuje da belit značajno pridonosi tlačnoj čvrstoći veziva nakon dužeg vremena hidratacije stvaranjem C-S-H faze.



Slika 5. Stupanj hidratacije na temperaturi okoline glavnih minerala silikatnog cementa

2.3.5 Hidratacija trikalcij aluminata ¹³

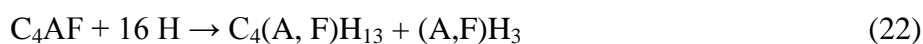
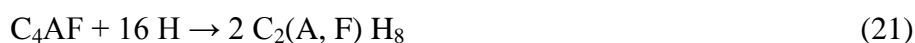
Trikalcij aluminat burno reagira dodatkom vode dajući kristalinične produkte različitog omjera CaO/Al_2O_3 , a kemijska reakcija je sljedeća:



U dodiru C_3A s vodom počinje prvi dio procesa hidratacije koji se odvija vrlo brzo, a nakon čega slijedi razdoblje spore reakcije. Reakcija trikalcij aluminata prisutnog u postotku 8% do 10% mas. dovoljna je da uzrokuje jako brzo vezanje portland cementa ukoliko nije prisutan gips kao regulator vezanja.

2.3.6 Hidratacija tetrakalcij aluminat ferita ¹³

Hidratacija ovog minerala je najmanje istraživana, jednim dijelom zbog toga što je vrlo slična onoj aluminatne faze, a prikazana je sljedećim jednadžbama:



Smatra se da hidratizira slično kao trikalcij aluminat, a najčešće se prikazuje kao C_4AF ili $x C_2A(1-x)C_2F$. Nastaju slični produkti kao i kod C_3A s tim da je dio Al^{3+} iona zamijenjen s Fe^{3+} (vidi jednadžbe (21) i (22)). Povećanjem vrijednosti x , povećava se reaktivnost.

2.4 ALKALIČNOST CEMENTNIH VEZIVA

Generalno, u kemiji, pH skala upućuje na to da li je tvar bazična ili kisela i do kojeg stupnja. pH cementnih sustava je oko 12,5 te se smatraju visoko alkalnim.¹⁴ Ovo se svojstvo javlja u doticaju cementa s vodom. U cementnim sustavima bez alkalnih aktivatora, pH ovisi o prisutnosti sulfata, tj. gipsa te $(Na,K)_2SO_4$. Kako se hidratacija odvija, pH se postupno smanjuje te u ovoj fazi ¹⁵ najviše ovisi o kalcijevom hidroksidu koji je obično produkt hidratacije cementa. Nadalje, kako betonske površine reagiraju s ugljičnim dioksidom iz zraka, pH se postupno smanjuje na oko 8,5 ¹⁶ te nastaju morfološke promjene C-S-H, što se odražava na čvrstoću i druga tehnološka svojstva dobivenog veziva.¹⁷

Tablica 7. pH vrijednosti za operativne standardne referentne otopine ¹⁸

| Operativna standardna referentna otopina | t/°C | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 37 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 95 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------|
| 0.1 mol/kg Kalij tetraoksalat ^a | - | - | - | - | - | 1.475 | 1.479 | 1.483 | 1.490 | 1.493 | 1.503 | 1.513 | 1.52 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
| 0.05 mol/kg Kalij tetraoksalat ^a | - | - | 1.638 32 | 1.642 30 | 1.644 31 | 1.646 33 | 1.648 35 | 1.649 42 | 1.650 44 | 1.653 54 | 1.660 63 | 1.671 72 | 1.689 77 | 1.72 72 | 1.73 76 | |
| 0.05 mol/kg Natrij hirogen diglikolat ^b | - | 3.466 9 | 3.470 11 | 3.476 13 | 3.484 16 | 3.492 17 | 3.502 18 | 3.519 18 | 3.527 21 | 3.558 22 | 3.595 24 | - | - | - | - | |
| Zasićen (na 25 °C) kalij hidrogen tartarat | - | - | - | - | - | 3.556 1 | 3.549 3 | 3.544 4 | 3.542 5 | 3.544 5 | 3.553 7 | 3.570 10 | 3.596 13 | 3.627 23 | 3.649 25 | |
| 0.05 mol/kg Kalij hidrogen ftalat (RVS) | 4.000 | 3.998 | 3.997 | 3.998 | 4.000 | 4.005 | 4.011 | 4.022 | 4.027 | 4.050 | 4.080 | 4.115 | 4.159 | 4.21 | 4.24 | |
| 0.1 mol/dm ³ Oct. kis. + 0.1 mol/dm ⁻³ Natrij } acetat | 4.664 19 | 4.657 16 | 4.652 13 | 4.647 9 | 4.645 11 | 4.644 10 | 4.643 11 | 4.647 11 | 4.650 11 | 4.663 12 | 4.684 | 4.713 | 4.75 | 4.80 | 4.83 | |
| 0.01 mol/dm ³ Oct. kis. + 0.01 mol/dm ³ Natrij } acetat | 4.729 8 | 4.722 8 | 4.717 8 | 4.714 8 | 4.712 8 | 4.713 7 | 4.715 7 | 4.722 5 | 4.726 4 | 4.743 2 | 4.768 | 4.800 | 4.839 | 4.88 | 4.91 | |
| 0.02 mol/kg Piperazin fosfat ^c | - | 6.477 38 | 6.419 34 | 6.364 30 | 6.310 28 | 6.259 25 | 6.209 25 | 6.143 24 | 6.116 24 | 6.030 28 | 5.952 | - | - | - | - | |
| 0.025 mol/kg Dinatrij hidrogen fosfat } + 0.025 mol/kg Kalij dihidrogen fosfat | 6.961 23 | 6.935 16 | 6.912 11 | 6.891 9 | 6.873 8 | 6.857 8 | 6.843 10 | 6.828 13 | 6.823 15 | 6.814 19 | 6.817 19 | 6.830 15 | 6.85 0 | 6.90 -23 | 6.92 -34 | |
| 0.03043 mol/kg Dinatrij hidrogen fosfat } + 0.008695 mol/kg Kalij dihidrogen fosfat | 7.506 23 | 7.482 18 | 7.460 12 | 7.441 7 | 7.423 6 | 7.406 7 | 7.390 10 | 7.369 16 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 0.04 mol/kg Dinatrij hidrogen fosfat } + 0.01 mol/kg Kalij dihidrogen fosfat | - | 7.512 | 7.488 | 7.466 | 7.445 | 7.428 | 7.414 | 7.404 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 0.05 mol/kg Tris hidroklorid + 0.01667 mol/kg Tris ^d | 8.399 72 | 8.238 65 | 8.083 58 | 7.933 55 | 7.788 52 | 7.648 52 | 7.513 50 | 7.332 50 | 7.257 52 | 7.018 52 | 6.794 | - | - | - | - | |
| 0.05 mol/kg Dinatrij tetraborat (Na ₂ B ₄ O ₇) | 9.475 35 | 9.409 23 | 9.347 17 | 9.288 16 | 9.233 12 | 9.182 12 | 9.134 15 | 9.074 19 | 9.051 20 | 8.983 25 | 8.932 24 | 8.898 | 8.88 | 8.84 | 8.89 | |
| 0.01 mol/kg Dinatrij tetraborat (Na ₂ B ₄ O ₇) | 9.451 13 | 9.388 7 | 9.329 3 | 9.275 1 | 9.225 0 | 9.179 1 | 9.138 1 | 9.086 2 | 9.066 2 | 9.009 2 | 8.965 -3 | 8.932 -11 | 8.91 | 8.90 | 8.89 | |
| 0.025 mol/kg Natrij hidrogen karbonat } + 0.025 mol/kg Natrij karbonat | 10.273 54 | 10.212 33 | 10.154 25 | 10.098 20 | 10.045 17 | 9.995 17 | 9.948 18 | 9.889 14 | 9.866 23 | 9.800 28 | 9.753 | 9.728 | 9.725 | 9.75 | 9.77 | |
| Zasićen (na 20 °C) kalcij hidroksid | 13.360 | 13.159 | 12.965 | 12.780 | 12.602 38 | 12.431 39 | 12.267 43 | 12.049 | 11.959 | 11.678 | 11.423 | 11.192 | 10.984 | 10.80 | 10.71 | |

Napomena: nesigurnost pH je $\pm 0,003$ između 0 i 60 °C, povećavajući se na $\pm 0,01$ iznad 70 °C.

^a. kalij trihidrogen dioksalat (KH₃C₄O₈); ^b. natrij hidrogen 2,21 oksidiacetat; ^c. C₄H₁₀N₂.H₃PO₄; ^d. 2-amino-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol ili tris(hidroksimetil)aminometan

2.5 Korozija betona

Poznato je da se u normalnim uvjetima hidratacije cementa stvaraju stabilni hidraulični produkti, hidrati, kao što su: C-S-H, C-A-H i C-(AF)-H, a koji nastaju hidratacijom osnovnih klinkernih faza. Ovako nastali hidrati čine osnovnu vezivnu tvar u hidratiziranom mineralnom vezivu. Međutim, kako se hidratizirano vezivo kao konačni proizvod primjene cementa u određenom objektu, cementni kamen ili beton, tijekom svoje eksploatacije ili uporabe može naći u dodiru s kemijskim agensima otopljenim u vodama tla, industrijskim otpadnim vodama ili morskom vodom, kao i zrakom, te u zraku prisutnim kemijskim onečišćenjima to se pojave nestabilnosti na produktima hidratacije pripisuju pojmu "korozije". Stoga se i "korozija" cementnog vezivnog materijala može definirati kao niz fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih procesa, koji mogu teći simultano ili pojedinačno, a dovode do razaranja strukture cementnog gela, tj. cementnog kamena u kompozitnom vezivnom materijalu.¹

Korozija čelika u betonu svjetski je problem. Uzrokuje gubitke od milijardu dolara samo na popravak te održavanje određenih postrojenja. Potencijalan rizik od korozije je prilično nepredvidljiv. Kako predvidjeti, spriječiti te popraviti štetu postalo je veliko područje znanstvenog interesa.

Zbog visoke alkalnosti i barijere koja osigurava beton od agresivnih vrsta iz vanjskog okruženja smatralo se da armatura ne korodira, tj. stupanj korozije je premalen da bi bio zabrinjavajući. Međutim, zbog degradacije i ulaskom agresivnih vrsta iz okoline, neki betoni ne pružaju dobru zaštitu armaturi. Tisuće prerano oštećenih betonskih konstrukcija povezane su s korozijom armature. Utvrđeno je da beton ne može uvijek biti nekorozivni medij te štiti čelik od korozije.

Mnoga pitanja koja se odnose na koroziju čelika u takvom mediju su neriješena ili još uvijek nepoznata korozijskim znanstvenicima i inženjerima te se trebaju istražiti. Također, kako je beton prilično različit od tradicionalnih vodenih korozivnih medija, neke teorije i tehnike korištene u klasičnoj koroziji nisu u potpunosti primjenjive u koroziji armiranog betona. Takve strukture obično su jako velike. Različiti dijelovi izloženi su različitom okolišu pa ista čelična šipka može biti podložna napadu više vrsta korozije te drugačijem stupnju štete.¹⁹

Korozija čelične armature u betonu je kompleksan elektrokemijski proces, kod kojeg brzina napredovanja ovisi o mineraloškom sastavu cementa, alkalnosti cementne paste, sastavu i vrsti okoline kojoj je beton izložen, poroznosti betona te o korozijskoj stabilnosti armature. Cementna pasta kao visokoalkalna okolina (pH od 12,5 do 13,5), pruža čeliku učinkovitu

zaštitu od korozije. U cementnom kamenu bazičnost stvaraju alkalijski oksidi i kalcijev hidroksid koji nastaje kao produkt hidratacije cementa. Sve dok postoji pasivna zaštita, čelik neće biti izložen koroziji. Smatra se da već pri $\text{pH} \approx 9,5$ zaštitni pasivni film željezova oksida, čvrsto vezan oko čelične šipke, učinkovito sprječava korozijski proces na armaturi u betonu.²⁰

2.5.1 Korozija obojenih metala ²¹

Obojeni metali često se koriste u konstrukcijama napravljenim od portland cementa. Metali kao što su bakar, cink, aluminij, olovo te njihove legure izloženi su koroziji kada se ugrade u beton ili su u površinskom kontaktu s betonom.

Korozija metala nastaje direktnom oksidacijom u jako alkalnoj otopini što se normalno događa u svježem betonu i žbuci ili galvanskom strujom između dva različita metala u prisutnosti elektrolita. Galvanska struja javlja se kad metal ili njegova legura nisu savršeno homogeni ili kada su različiti dijelovi metala izloženi različitom toplinskom djelovanju ili mehaničkom opterećenju.

2.5.2 Bakar i legure ²¹

Bakar i njegove legure obično su imune na djelovanja svježeg betona i žbuke. Zbog svoje dugotrajnosti u prisutnosti vlage mogu bez problema biti ugrađeni u svježi beton. Nikakva destruktivna djelovanja neće se dogoditi na mjestu gdje je metal ugrađen čak i ako je beton zasićen vlagom.

2.5.3 Cink ²¹

Cink je osjetljiv na djelovanje svježeg betona i žbuke. To rezultira razvojem vodika i stvaranjem kalcijeva cinkata. Nastali kalcijev cinkat zauzima veći volumen nego izvorni metal te vrši pritisak oko ugrađenog elementa. Najčešća primjena cinka u betonu je kao premaz za čelik.

2.5.4 Aluminiј 21

Aluminiј je podložan djelovanju betona. Kada se smjesti u svježi beton dolazi do formiranja aluminiјеva oksida te razvijanja vodika. Veći volumen koji se pojavljuje zbog ovih produkata uzrokuje pritisak oko ugrađenog metala te može voditi do ozbiljnih problema.

2.5.5 Olovo 21

Olovo je također podložno djelovanju svježeg betona i žbuke te se javlja sloj olova oksida. Ova korozija može prestati kako se beton suši, ali nastavit će se u prisutnosti vlage. Može uzrokovati potpunu štetu ugrađene olovne cijevi u nekoliko godina.

2.6 Pourbaixov dijagram 22

Pourbaixov dijagram (potencijal–pH dijagram) je graf koji predstavlja odnos između ravnotežnih potencijala elektrokemijskih reakcija i pH otopine. Ukazuje nam na promjenu mehanizma elektrokemijske reakcije nekog metala u ovisnosti o temperaturi, koncentraciji i pH. Ovaj dijagram temelji se na termodinamici i termodinamičkim jednadžbama kao što su Nernstova jednadžba za prijelaz elektrona i ravnotežne jednadžbe kemijskih reakcija u kojima sudjeluju H^+ i OH^- ioni, a ne sudjeluju elektroni.

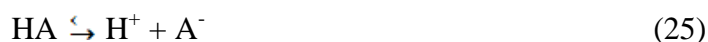
Pourbaixovi dijagrami imaju široku primjenu u koroziji, jer omogućuju jednostavnu identifikaciju kemijskih vrsta koje su u ravnoteži pri određenom potencijalu i pH te u skladu s tim i predviđanje mogućeg korozijskog ponašanja materijala.

Elektrokemijska reakcija:



$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [H^+]^m}{[B]^b} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A]^a}{[B]^b} - 0,059 \frac{m}{n} pH \quad (24)$$

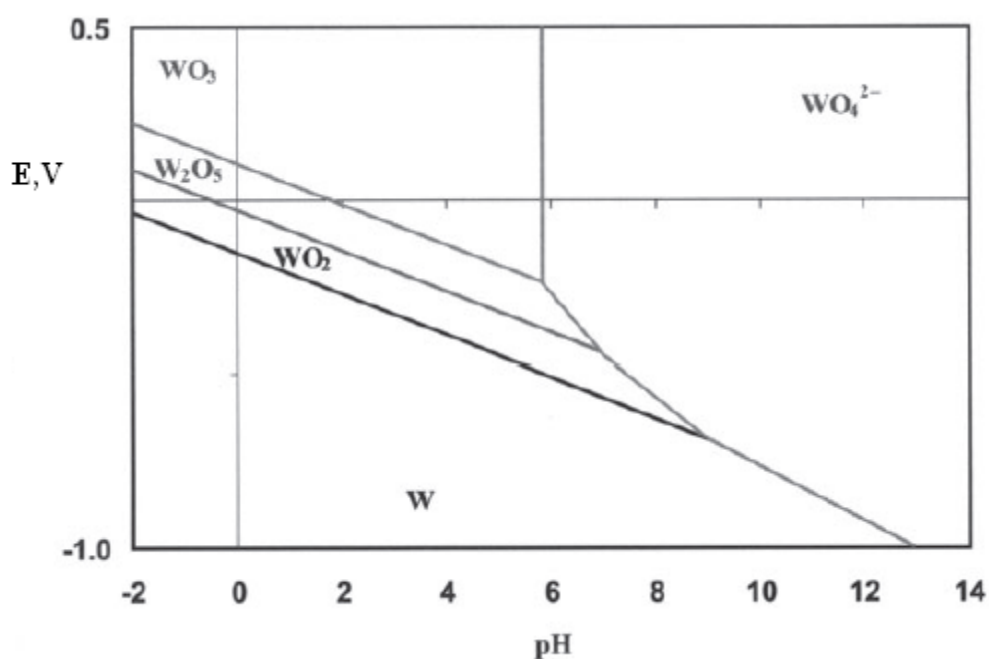
Kemijska reakcija:



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (26)$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (27)$$

Pourbaixov dijagram u sustavu volfram–voda dan je na slici 6.



Slika 6. Pourbaixov dijagram za volfram u vodi ²³

2.7 GALVANSKI ČLANAK ²⁴

U teoriji, svaka redoks-reakcija može biti temelj za izradu galvanskog članka. Jedini uvjet je da se može ostvariti neizravan prijelaz elektrona s jedne molekulske vrste na drugu. Naime, u galvanskom se članku redoks-reakcija odvija tako da molekulska vrsta koja se oksidira predaje elektrone anodi. Zatim, elektroni vanjskim električnim krugom prelaze na katodu gdje se odvija proces redukcije.

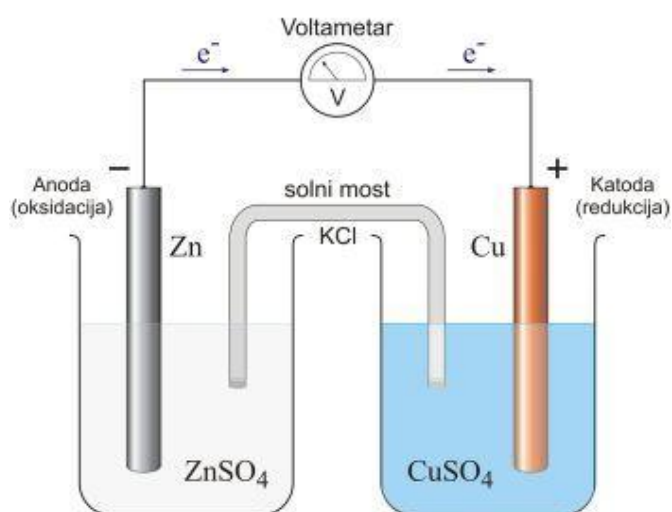
Redoks-reakcija između metalnog cinka i otopine bakrove (II)-soli:



može poslužiti za izradu galvanskog članka. U redoks-reakciji (28) sudjeluju dva redoks-sustava:

1. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$
2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Reakcija se odvija tako da reducirani oblik prvog redoks-sustava (Zn) otpušta elektrone i predaje ih oksidiranom obliku drugog (Cu^{2+}), a pri tome nastaje oksidirani oblik prvog (Zn^{2+}) i reducirani oblik drugog redoks-sustava (Cu). Galvanski članak temeljen na toj redoks-reakciji prikazan je na slici 7.



Slika 7. Galvanski članak ²⁵

Galvanski članak čine dva polučlanka, odnosno dvije polućelije. Svaki od dvaju redoks-sustava čini polučlanak. U prvom polučlanku elektroda od metalnog cinka uronjena je u otopinu cink sulfata. Drugi polučlanak čini elektroda od metalnog bakra uronjena u otopinu bakar sulfata. Na metalnim se elektrodama u odnosu prema otopini uspostavljaju određeni elektrodni potencijali. Razlika potencijala između metalnih elektroda cinka i bakra, tj. napon galvanskog članka, izražava tendenciju prijelaza elektrona s metalnog cinka na ione Cu^{2+} u

otopini desnog polučlanka. Ona zapravo izražava tendenciju tijekom redoks-reakcije na kojoj se temelji galvanski članak.

2.8 INSTRUMENTACIJSKO POJAČALO

Pri elektroanalitičkim mjerenjima generiraju se i kontroliraju različite električne analogne veličine (signal pobude), a takve su i veličine (signali odziva) koje se mjere.

Danas se kao temeljni električni sklopovi kojima se mjere električne veličine koriste operacijska pojačala koja su razvijena za potrebe analognih računala. Ona su složen elektronički sklop sastavljen od većeg broja poluvodičkih elemenata (tranzistora ili fet-tranzistora, odnosno mosfet-tranzistora, dioda, Zenerovih dioda, itd.) te pasivnih električnih elemenata otpornika i kondenzatora.

Operacijsko pojačalo je zapravo diferencijalno pojačalo s dva ulazna kontakta koje simboliziramo kao "+" i "-" ulaz. Ulaz označen s + naziva se neinvertirajućim ulazom, a ulaz označen s – invertirajućim ulazom. Oznake + i – ne znače da se na neinvertirajući ulaz smije spojiti samo pozitivni, a na invertirajući negativni napon, već da se signal doveden na + ulaz daje pojačani signal na izlazu istog polariteta kojeg je i ulazni signal. Uvede li se signal na – ulaz, polaritet izlaznog signala bit će obrnut, odnosno, izlazni će signal biti pomaknut u fazi za 180° .

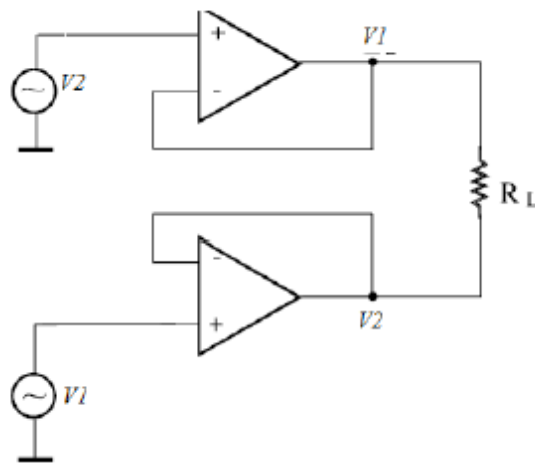
Osim ulaza i izlaza, operacijsko pojačalo ima još kontakte preko kojih se pojačalo napaja, kontakte preko kojih se korigiraju pomaci u tzv. ravnoteži pojačala i kontakte na koje se mogu vezati vanjski elektronički elementi za promjenu frekvencijskih karakteristika pojačala. Ti kontakti ne prikazuju se na shemama električnih krugova s operacijskim pojačalima.²⁴

Često je potrebno mjeriti mali signal uz prisutan zajednički signal velike vrijednosti. U takvim slučajevima potiskivanje zajedničkog signala važan je zahtjev. Tada se koriste posebne izvedbe pojačala poznate pod imenom instrumentacijska pojačala. To je precizno diferencijalno pojačalo gdje se signal dovodi na plus i minus ulaze. Instrumentacijskom pojačalu signal smetnje je zajednički signal na plus i minus ulazu te se on treba što više potisnuti. Zbog toga je potiskivanje zajedničkog signala jedan od najvažnijih parametara instrumentacijskog pojačala. Ostale karakteristike su:

1. velika ulazna impedancija minimizira ulaznu struju tako da se smanjuje opterećenje mjernog mjesta

2. mala ulazna istosmjerna struja (struja curenja, eng. leakage current)
3. balansirani (simetrični) diferencijalni ulazi
4. temperaturno stabilne karakteristike
5. pojačanje se obično određuje izborom samo jednog vanjskog otpornika (od strane korisnika)
6. nesimetrični izlaz

S ciljem da se osiguraju željene osobine, obično su sve komponente osim otpora unutar kućišta instrumentacijskog pojačala.



Slika 8. Najjednostavnija konfiguracija instrumentacijskog pojačala

Najjednostavnija konfiguracija instrumentacijskog pojačala prikazana je na slici 8. Koristi dva operacijska pojačala s jediničnim pojačanjem, a teret je "plivajući". Ulazna impedancija je velika, glavni nedostatak je nemogućnost podešavanja pojačanja.²⁶

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

U radu su korištene dvije vrste portland cementa, bijeli portland cement, te portland specijal cement kao komercijalni proizvod cementare NAŠICECEMENT d.d., Republika Hrvatska koji se najčešće koriste u kontinentalnom dijelu RH:

- SPECIJAL, CEM II/A-M (S-V) 42,5N
- CEM bijeli, proizvodi i pakira : Euro Karbon, Blato – Korčula

Još su korišteni aluminatni cement (Al CEM), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) te živo vapno (CaO).

Metali korišteni kao elektrode:

- volfram,
- nikal, te
- meki grafit kao nemetal (TOZ – Tvornica olovaka Zagreb).

Za hidrataciju cementa korištena je deionizirana voda.

3.2 INSTRUMENTI

Za elektrokemijsko praćenje promjene potencijala određenih metala tijekom hidratacije cementa korišten je Handyscope HS3, TiePie Engineering kao Transient recorder (*eng.* datalogger). Handyscope HS3 je snažan 50 MS/s osciloskop koji se također može koristiti kao multimetar, analizator spektra, zapisivač podataka ili analizator protokola.

Transient recorder pogodan je za mjerenje signala koji se sporo mijenjaju. Ima dva ulazna kanala koji mjerenje instrumenta izravno prikazuju grafički na zaslonu računala. Ulazna impedancija instrumenta, prema podacima proizvođača iznosi više od 1 M Ω . Za brojne namjene, ovakva je ulazna impedancija zadovoljavajuća, međutim za elektrokemijska je mjerenja potrebno osigurati i znatno višu impedanciju mjernog instrumenta kako bi se izvor (elektrokemijski članak) što manje opteretio strujom.

Drugo mjerenje obavljeno je uz dodatak instrumentacijskog pojačala INA 116 PA s ulaznim otporom većim od $10^{15} \Omega$, dok je ulazna struja napajanja (*eng.* input bias current) oko 3 fA.

3.3 OPIS RADA

Pripremljeni su testni uzorci (razrijeđeni) vapna i boraksa i deionizirane vode te stavljeni u dvije posudice. Metali kao elektrode (Ni, W) te grafit stavljeni su u uzorke. Čisti metal predstavlja elektrodu te je direktno stavljen u pripremljen uzorak. Kako uređaj za mjerenje sadrži dva kanala, odjednom su mjerena dva metala. Uzorci su i neko vrijeme grijani te je praćena promjena temperature, termoparovi (J-tip) su izvan posudice sa uzorkom.

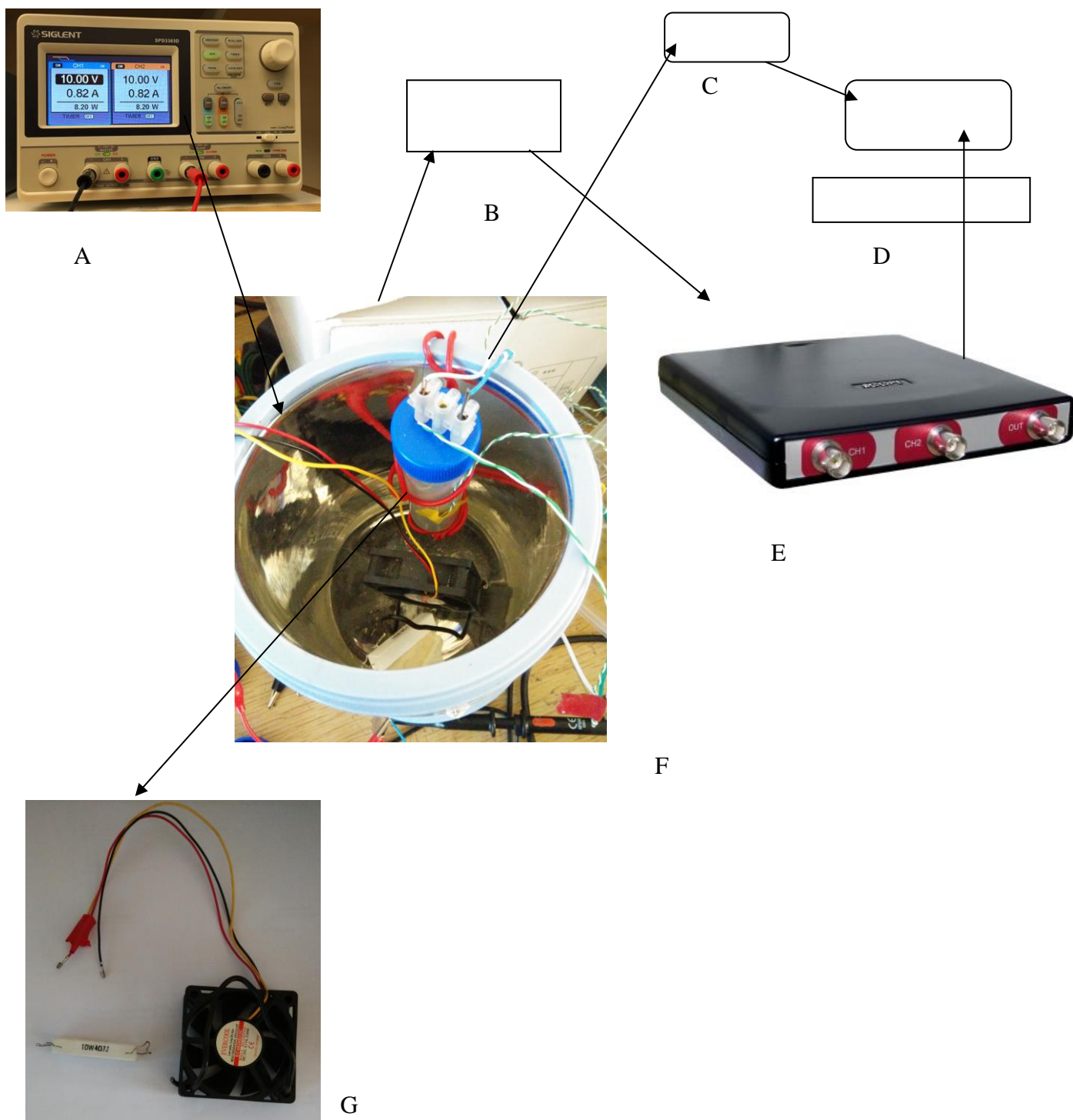
Nakon nekoliko eksperimenata, aparatura je poboljšana (zračna kupelj), te način mjerenja zbog pojave korozije na spoju bakrenih žica i metalne spojnice. Stavljene su duže elektrode i kontaktni spoj je bio izvan uzorka. Jedan termopar je stavljen unutar uzorka a drugi je ostao izvan na stijenci posudice.

Pripremljena je smjesa vapna (0.5 g) i deionizirane vode (40 mL) te boraksa (0.5g) i deionizirane vode (40 mL) te praćeno mjerenje.

Zatim je promijenjen sustav, aluminatni cement (67 g) sa deioniziranom vodom (27 g) u vodocementnom omjeru 0.40, te praćeno mjerenje za različitim kombinacijama parova elektroda (Ni-W, Ni-C, W-C) uz grijanje uzorka. Isto je napravljeno sa bijelim cementom te specijal portland cementom. Zadnje mjerenje je bilo sa gustom suspenzijom vapna (~22 g) i deionizirane vode (~65 mL).

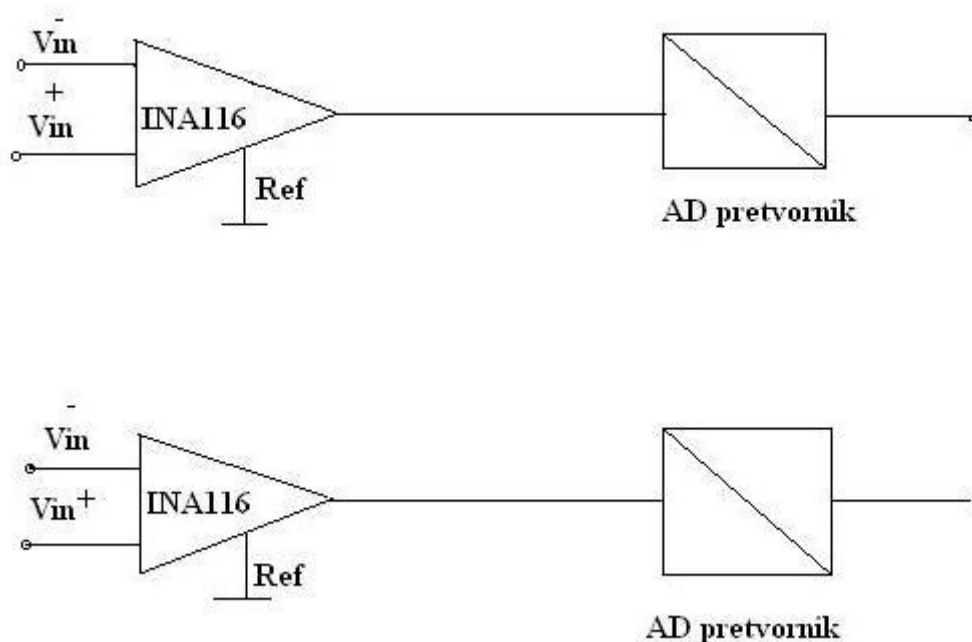
Mjerenja razlike potencijala odvijala su se tijekom par sati, pa sve do 66 h.

Izvedba eksperimenta prikazana je na slici 9.



Slika 9. Prikaz aparature za praćenje promjene potencijala određenih metala (A- DC Power Supply, B- instrumentacijsko pojačalo, C- uređaj za mjerenje temperature, TC-08, D- računalo, E- datalogger, Handyscope HS3, F- termos boca sa uzorkom (zračna kupelj), G- otpornik 10W kao grijač, ventilator)

Mjerenja se izvode pomoću instrumentacijskog pojačala koji je spojen na Handyscope HS3 pomoću kojeg dobivamo rezultate na računalu. Kako instrumentacijsko pojačalo ima veliki ulazni otpor, struja koja prolazi elektrodama je toliko mala da se može zanemariti. Elektrode su spojene na ulaz instrumentacijskog pojačala, dok je Handyscope HS3, kao AD pretvornik, spojen na izlaz. Cijeli eksperiment događa se pod djelovanjem strujnog napajanja. Shema aparature za praćenje promjene potencijala određenih metala razvojem hidratacije cementa instrumentacijskim pojačalom prikazana je na slici 10.

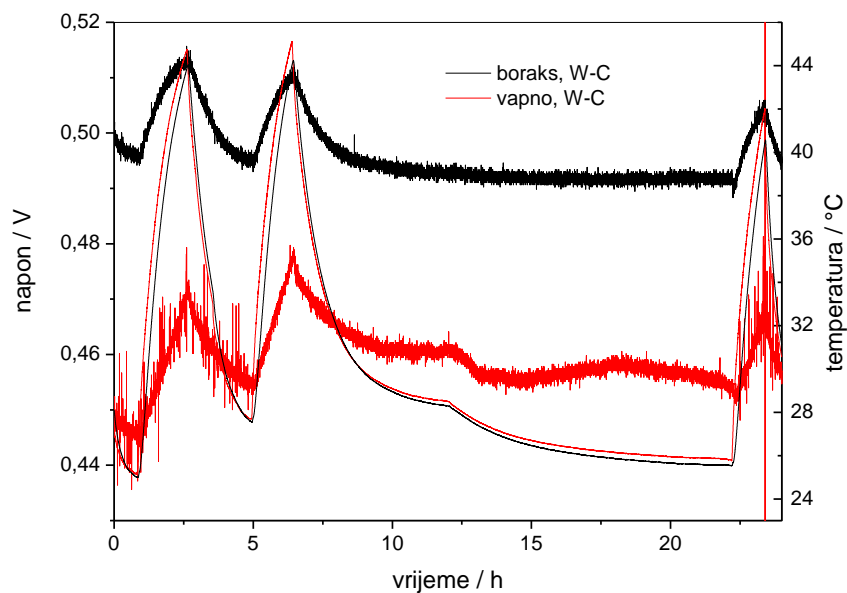


Slika 10. Shema aparature za praćenje promjene potencijala određenih metala razvojem hidratacije cementa instrumentacijskim pojačalom

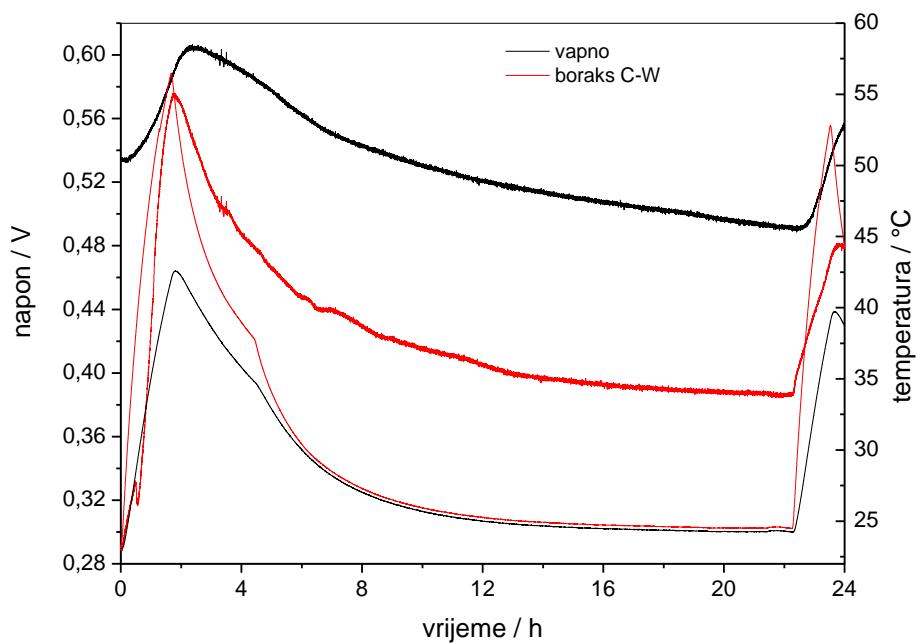
4. REZULTATI

4.1 Vapno - boraks

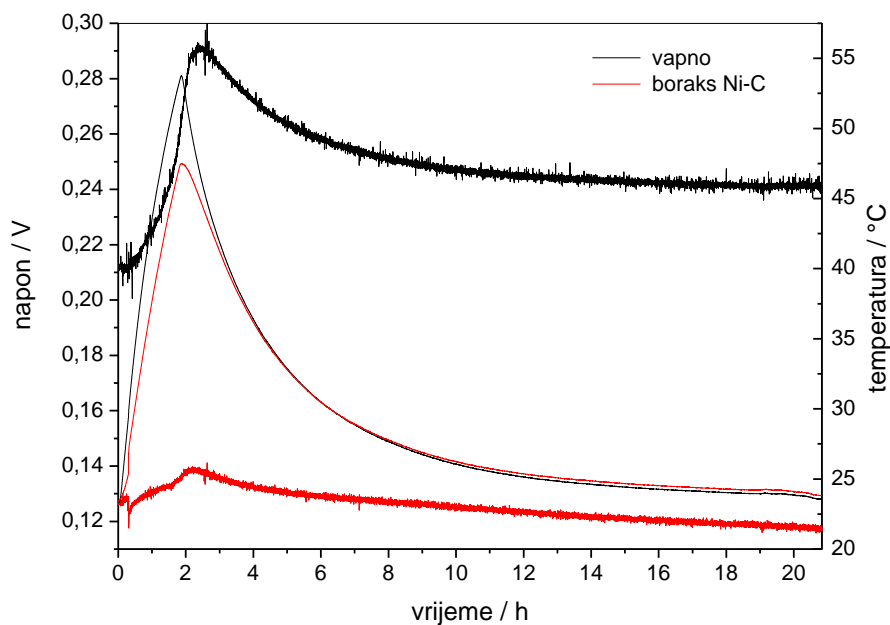
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) o vremenu (h) za sustav vapno-boraks te parove elektroda W-C, Ni-C, Ni-W.



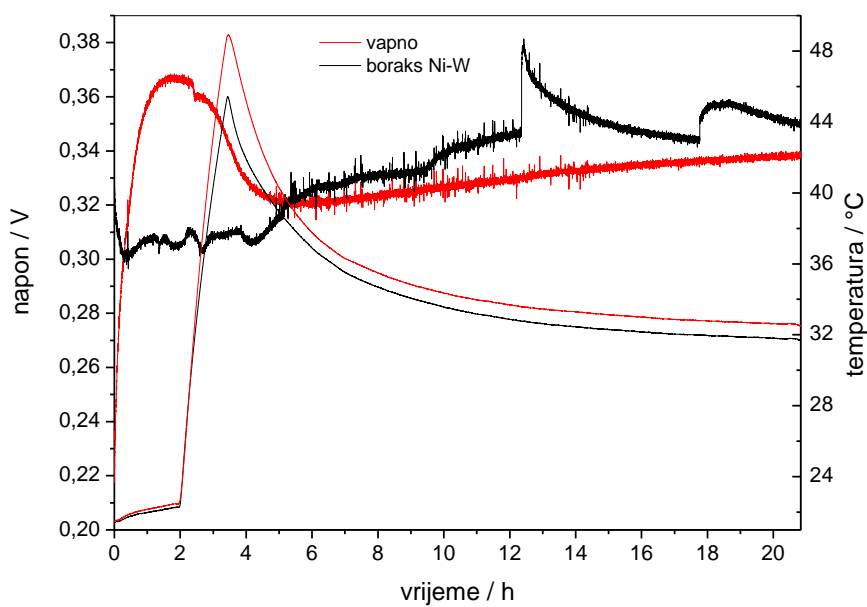
Slika 11. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za sustav vapno-boraks i elektrode volfram-grafit



Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za sustav vapno-boraks i elektrode nikal-grafit



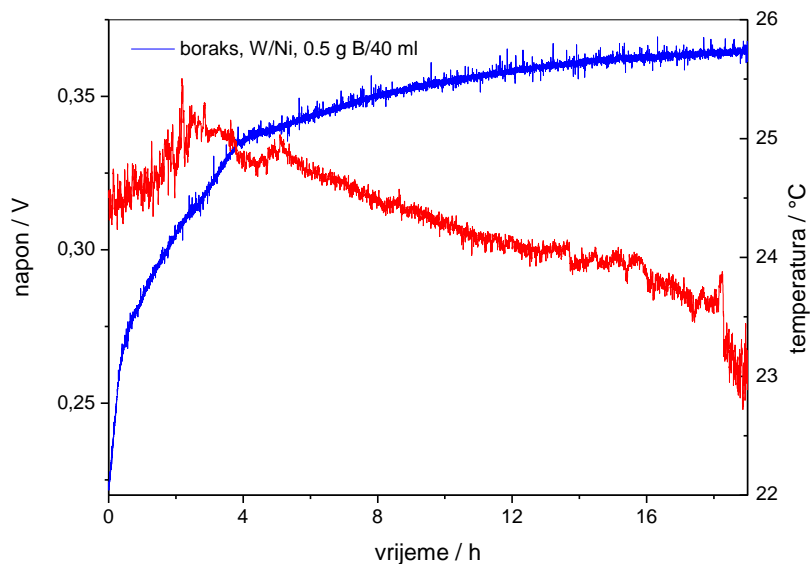
Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za sustav vapno-boraks i elektrode nikal-grafit



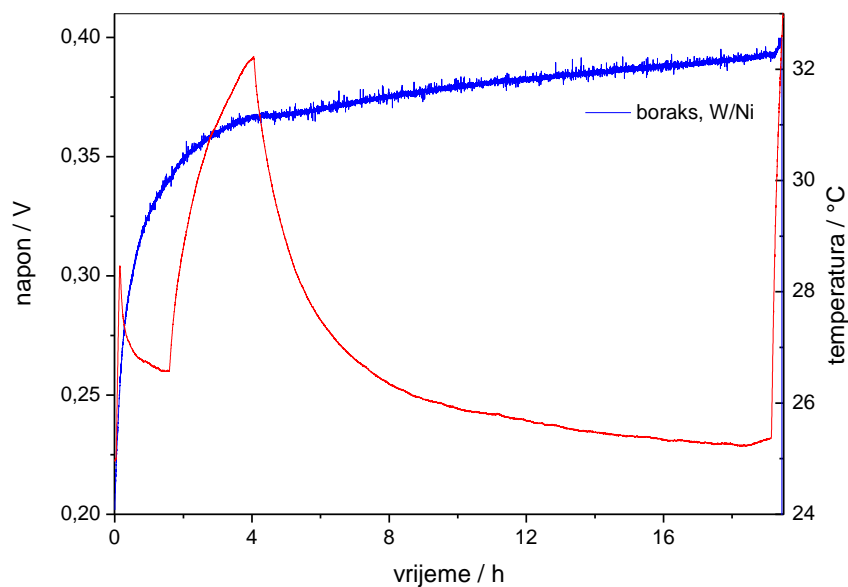
Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za sustav vapno-boraks i elektrode nikal-volfram

4.2 Vapno – boraks (bez koroziije)

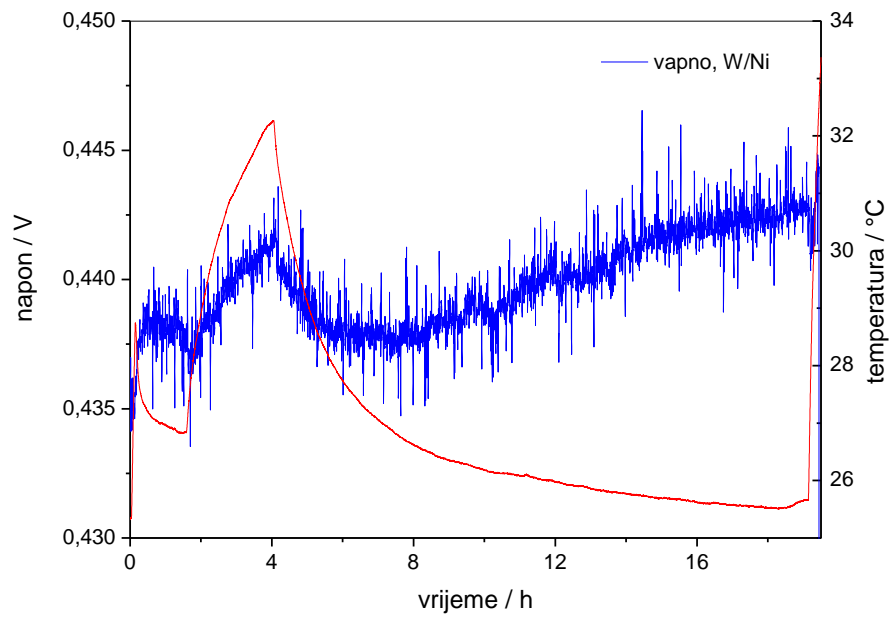
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature (°C) o vremenu (h) za sustav vapno-boraks bez koroziije te parove elektroda W-Ni.



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za boraks i elektrode volfram-nikal



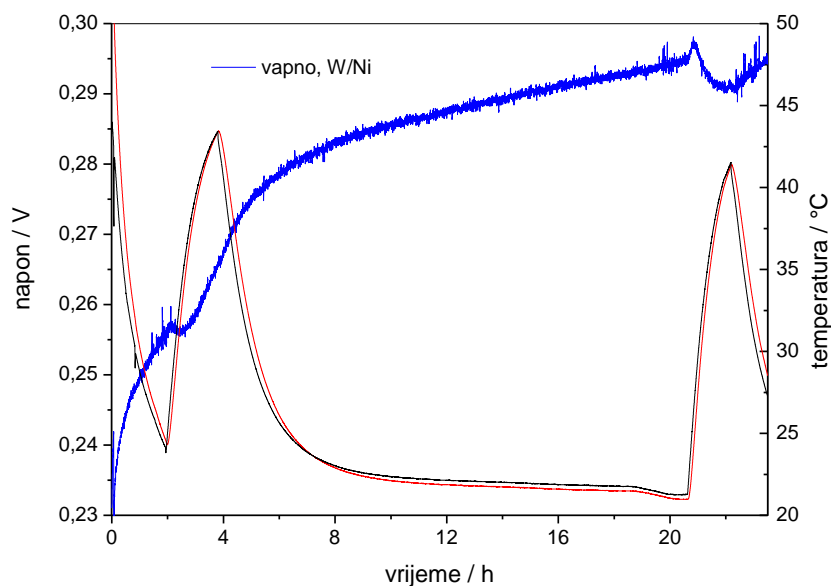
Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za boraks i elektrode volfram-nikal



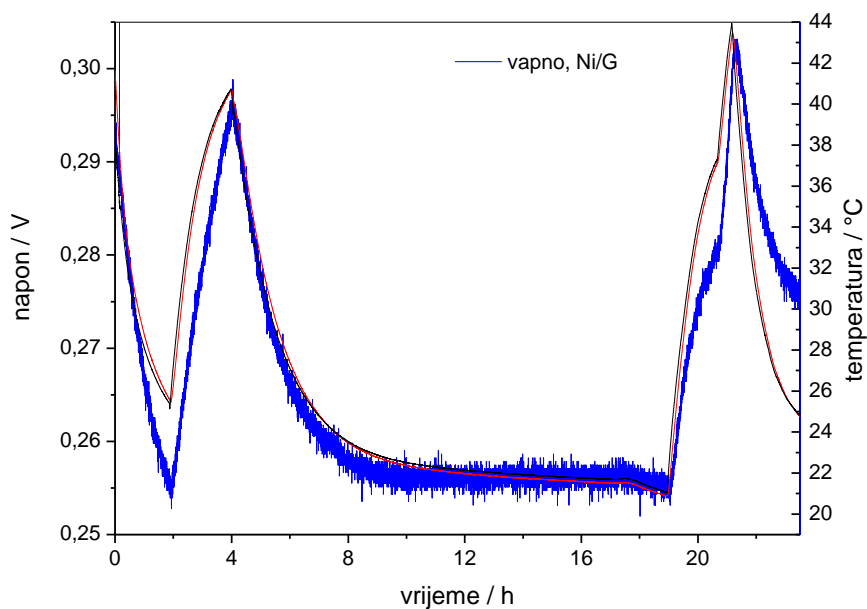
Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode volfram-nikal

4.3 Vapno

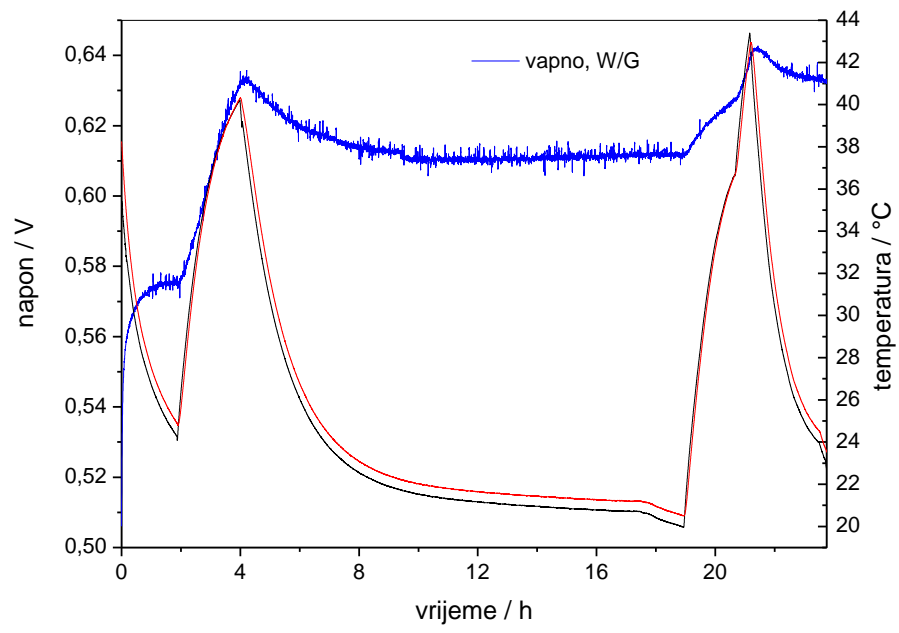
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) o vremenu (h) za vapno te parove elektroda W-C, Ni-C, Ni-W.



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode volfram-nikal



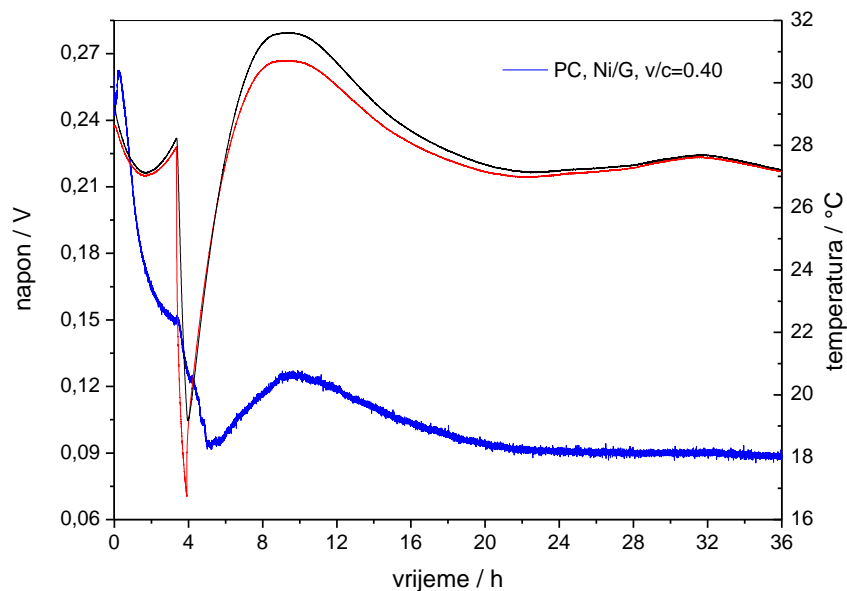
Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode nikal-grafit



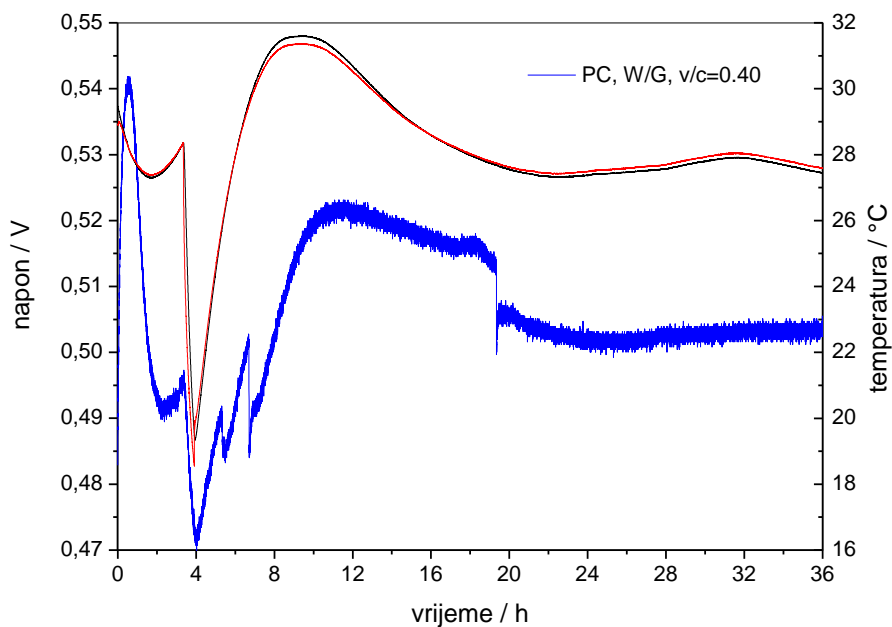
Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode volfram-grafit

4.4 Portland cement

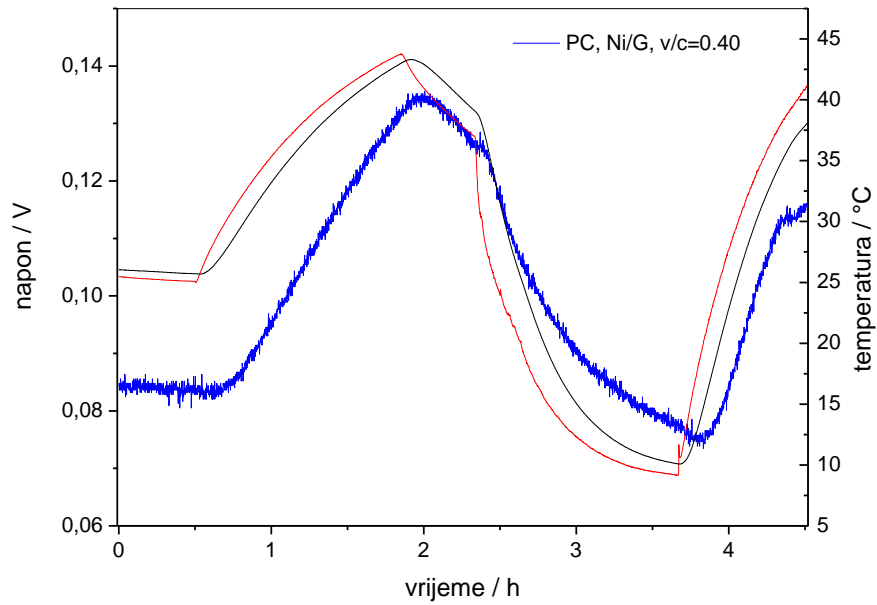
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) o vremenu (h) za portland cement te parove elektroda W-C, Ni-C, Ni-W.



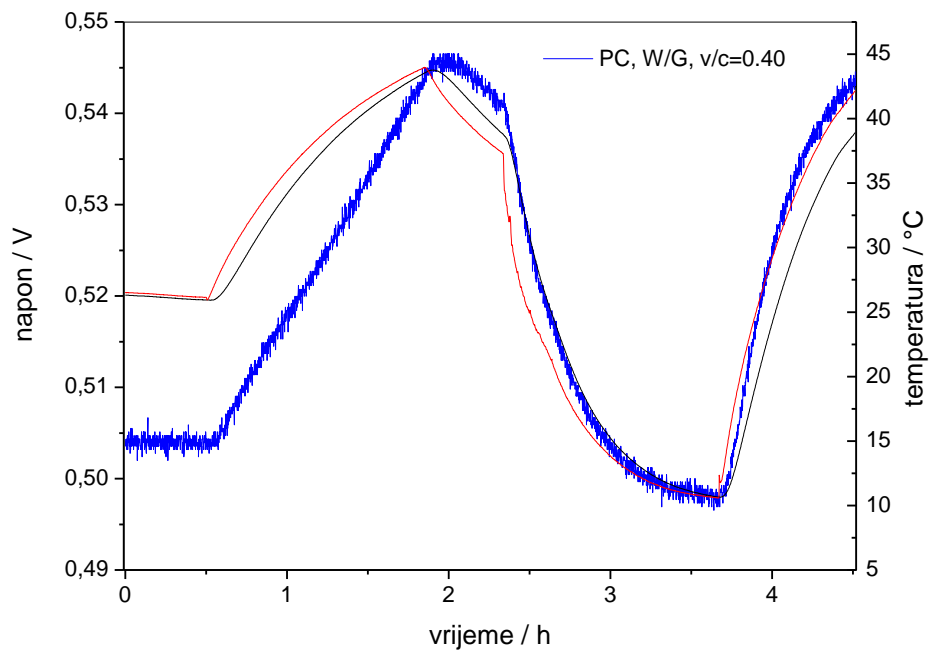
Slika 21 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement te elektrode nikal-grafit



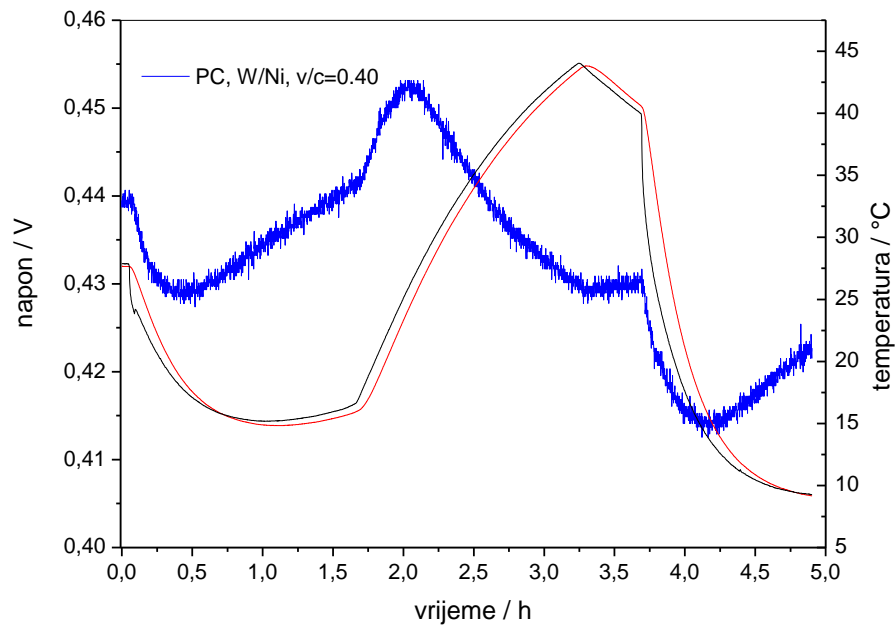
Slika 22 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-grafit



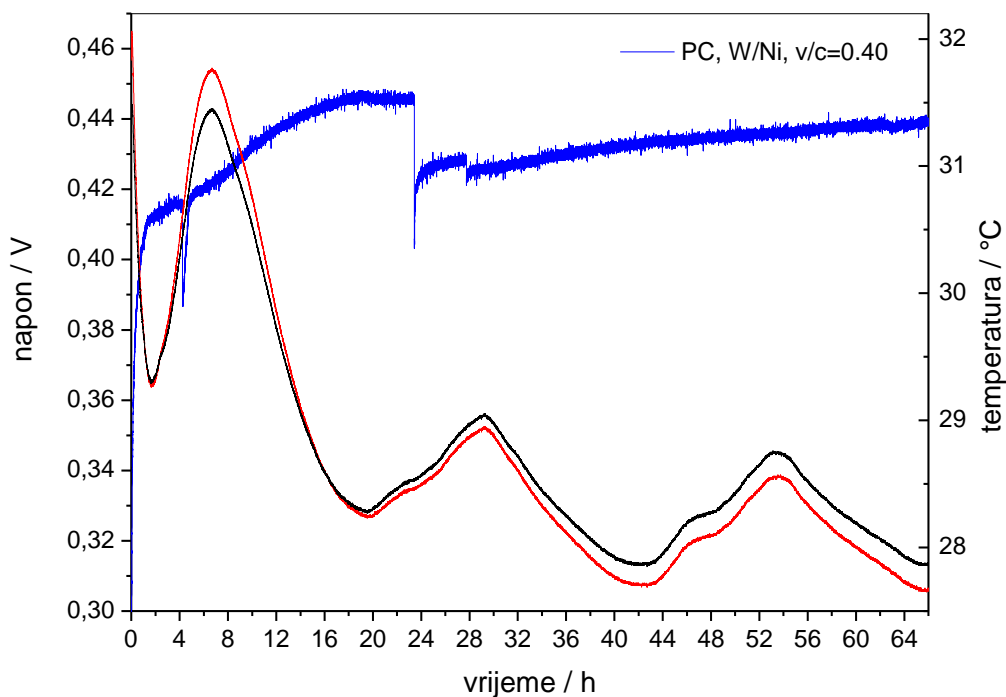
Slika 23 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode nikal-grafit



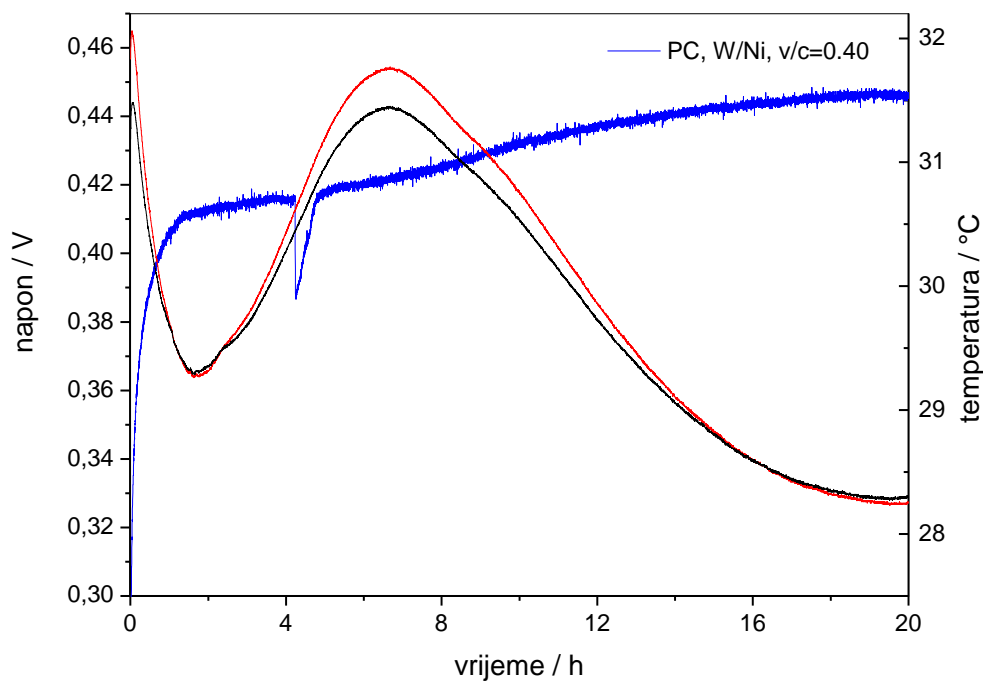
Slika 24 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-grafit



Slika 25 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-nikal



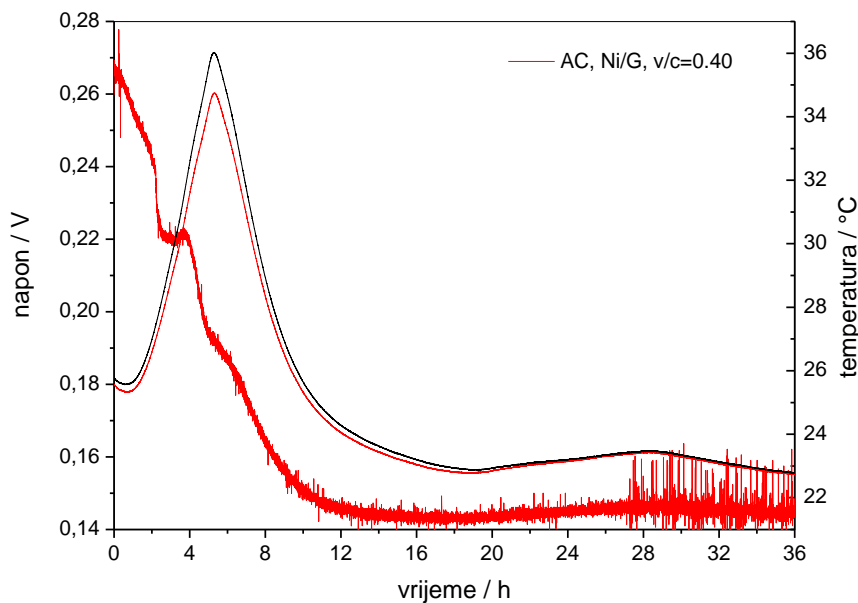
Slika 26 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-nikal



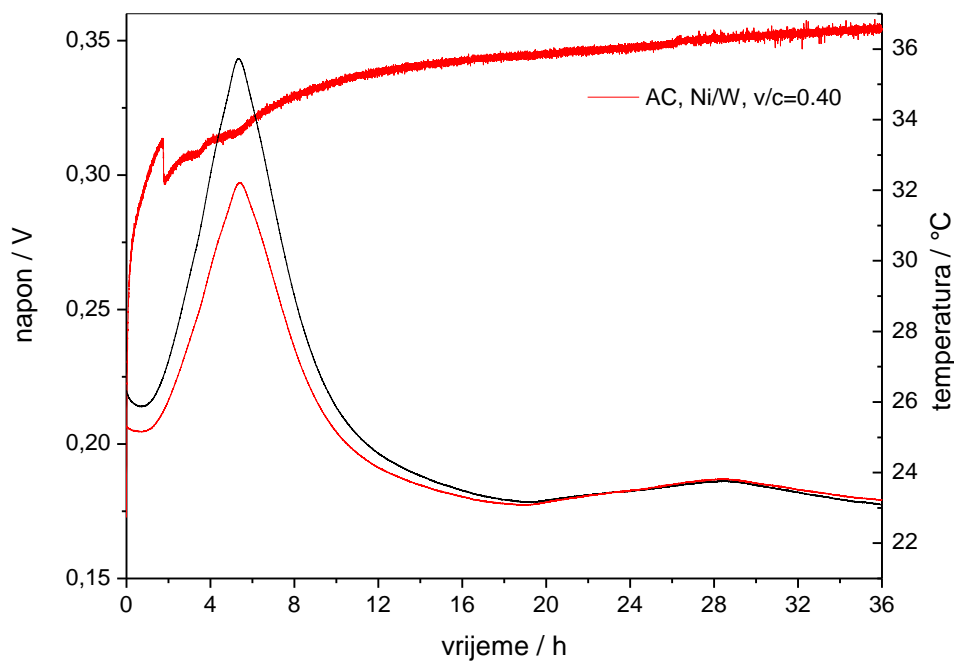
Slika 27 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-nikal

4.5 Bijeli portland cement

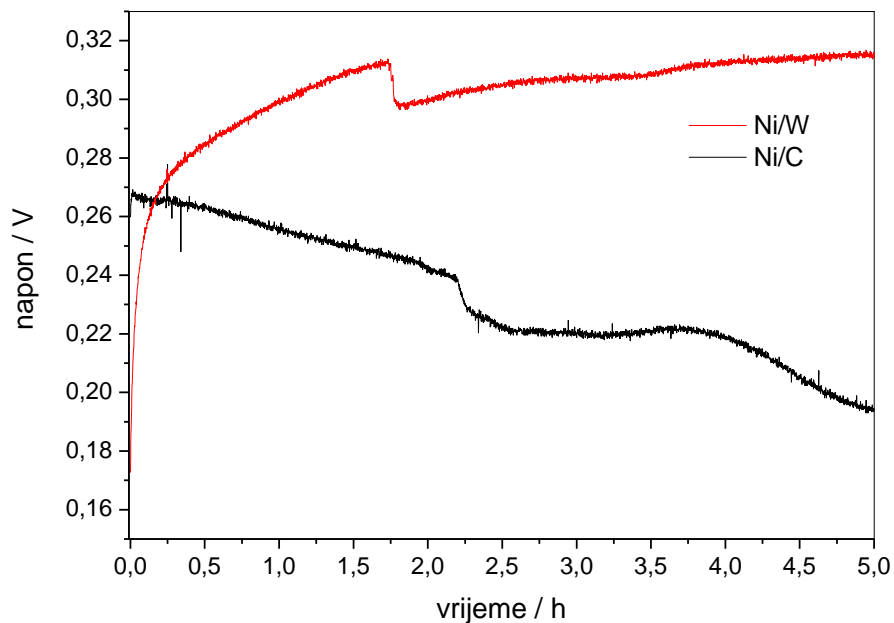
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) o vremenu (h) za bijeli portland cement te parove elektroda W-C, Ni-C, Ni-W.



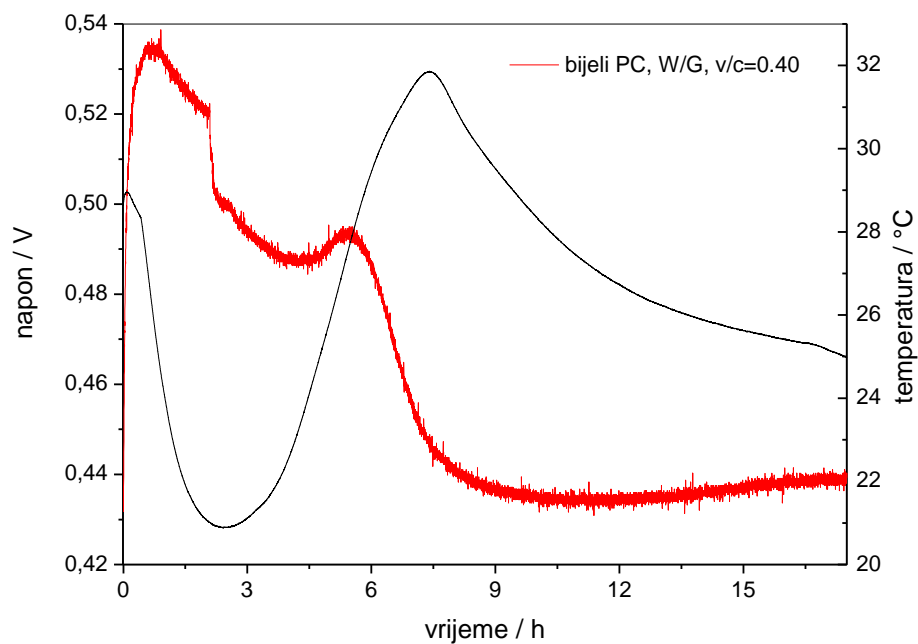
Slika 28 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-grafit



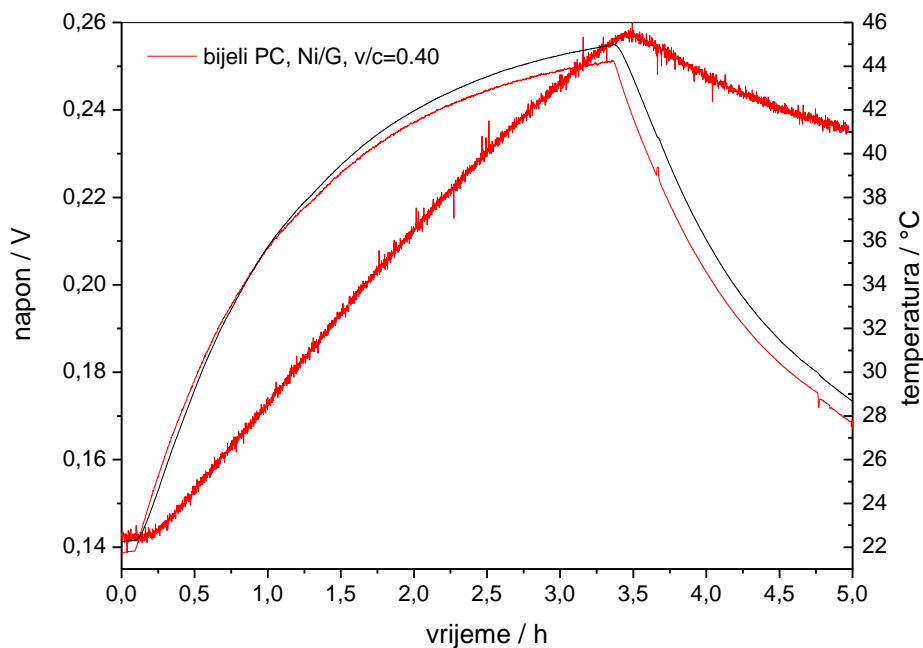
Slika 29 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-volfram



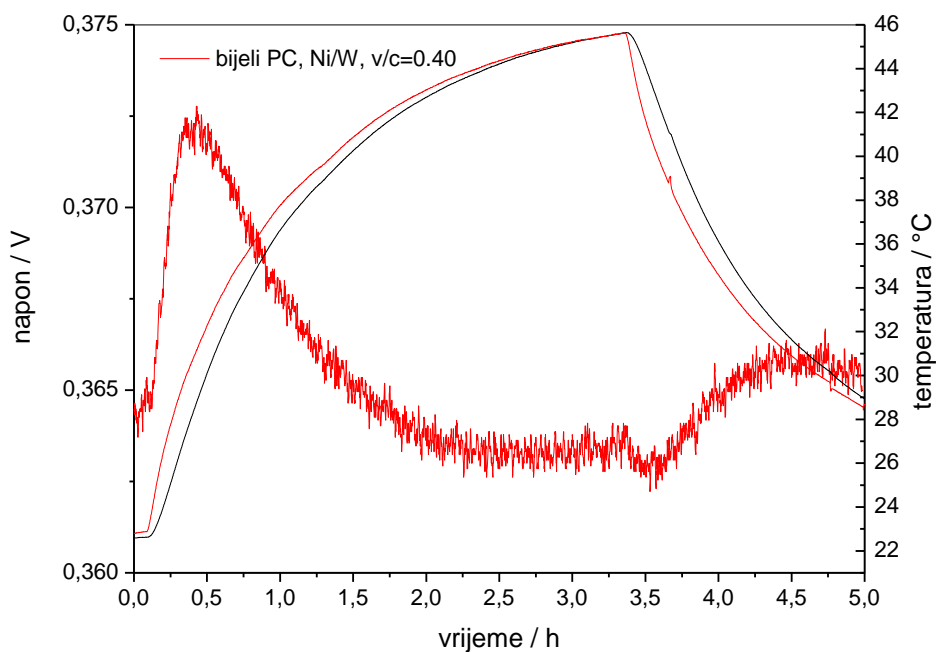
Slika 30 . Grafički prikaz usporedbe napona o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-grafit te nikal-volfram



Slika 31 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode volfram-grafit



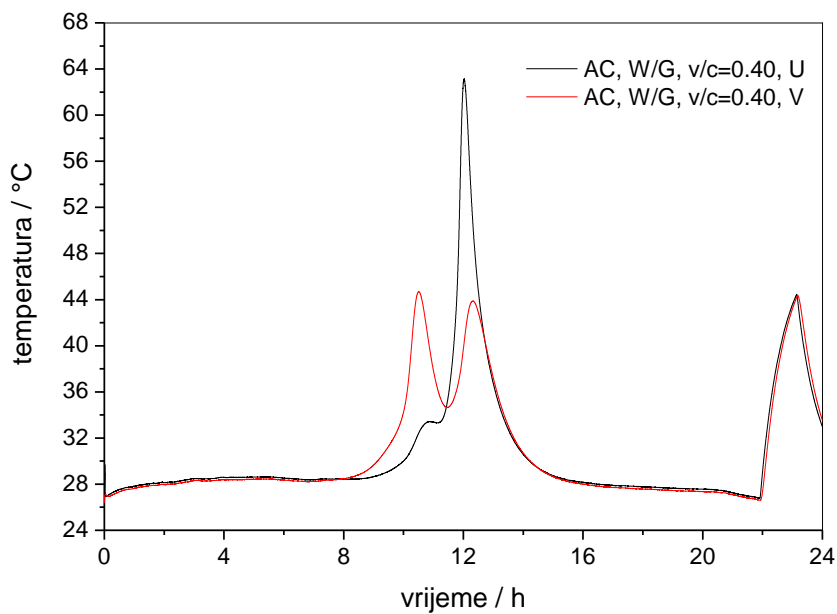
Slika 32 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-grafit



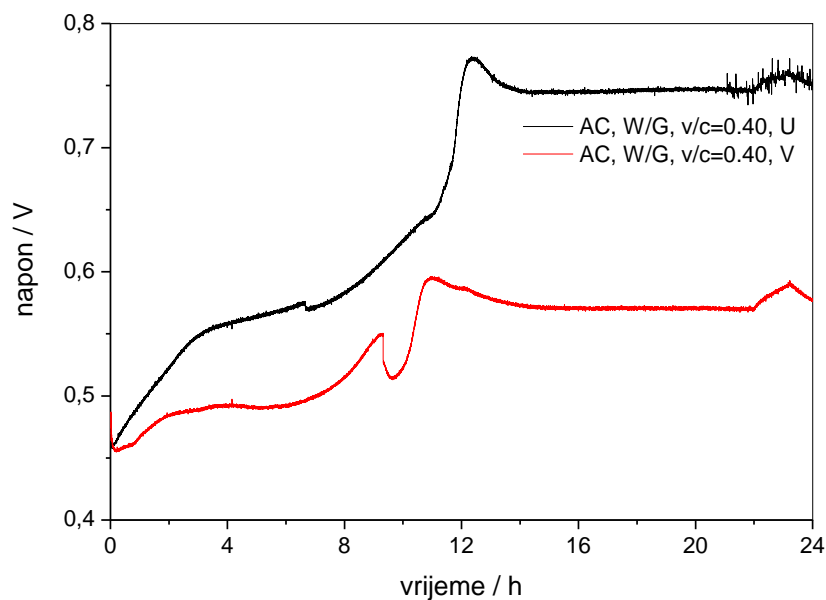
Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-volfram

4.5 Aluminatni cement

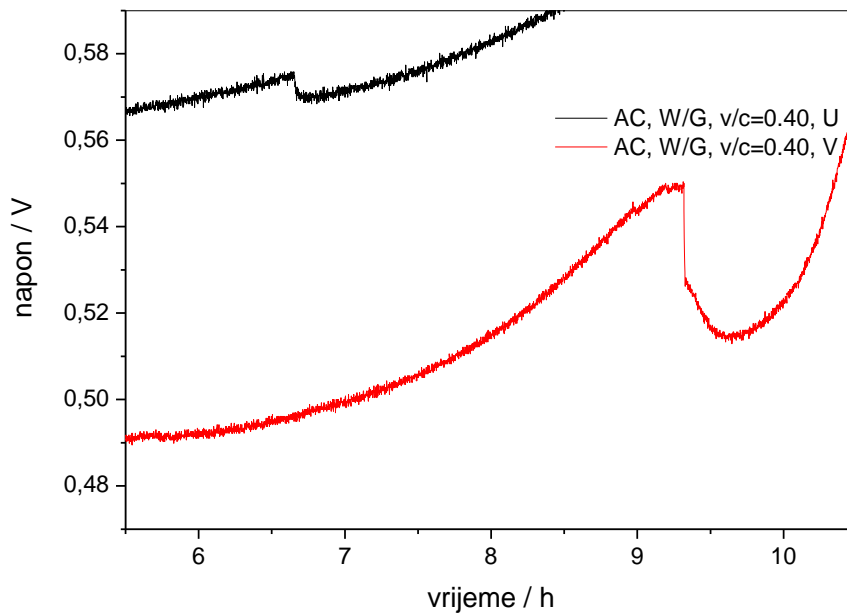
Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost napona (V) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) o vremenu (h) za aluminatni cement te parove elektroda W-C, Ni-C, Ni-W.



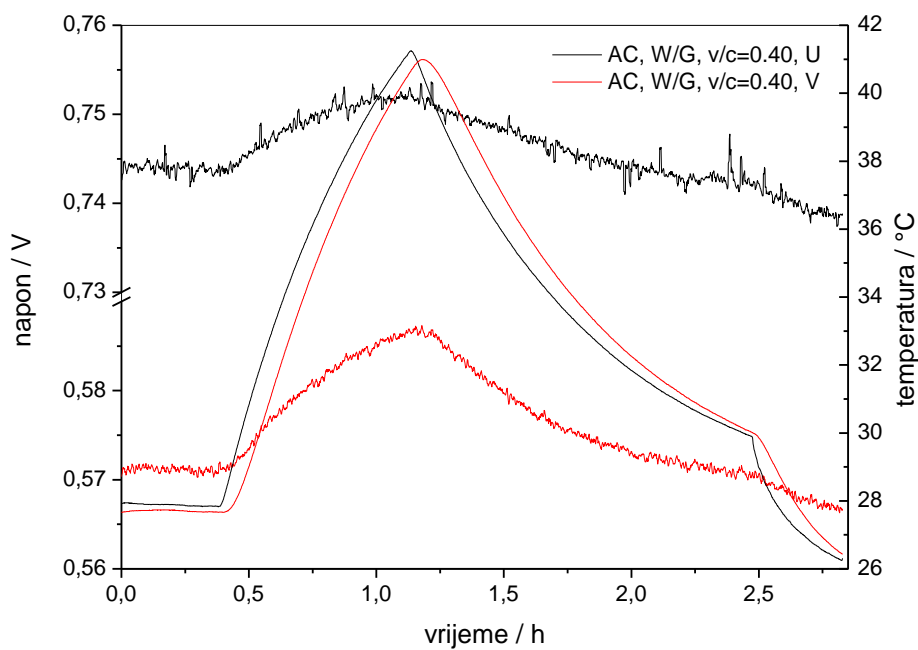
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



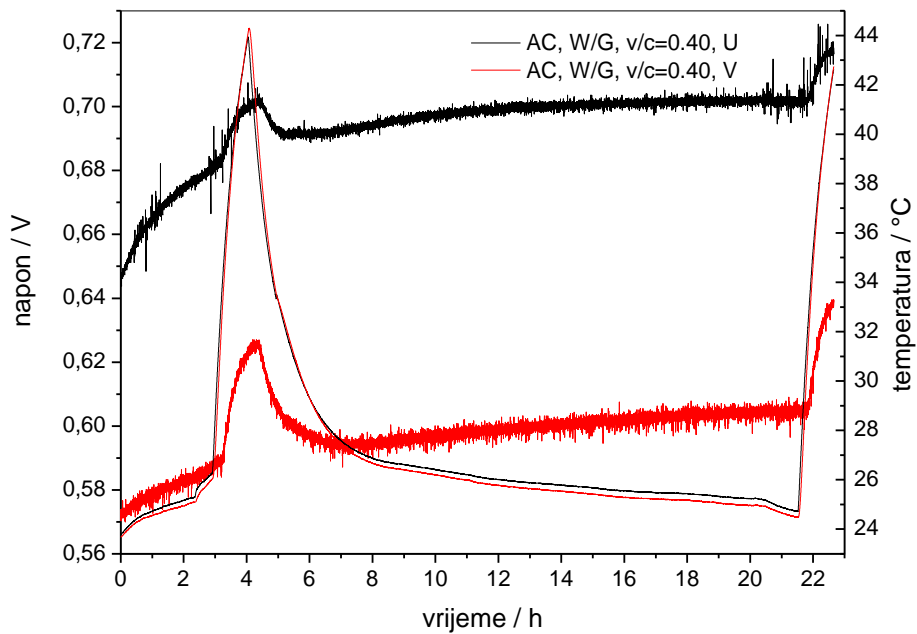
Slika 35 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



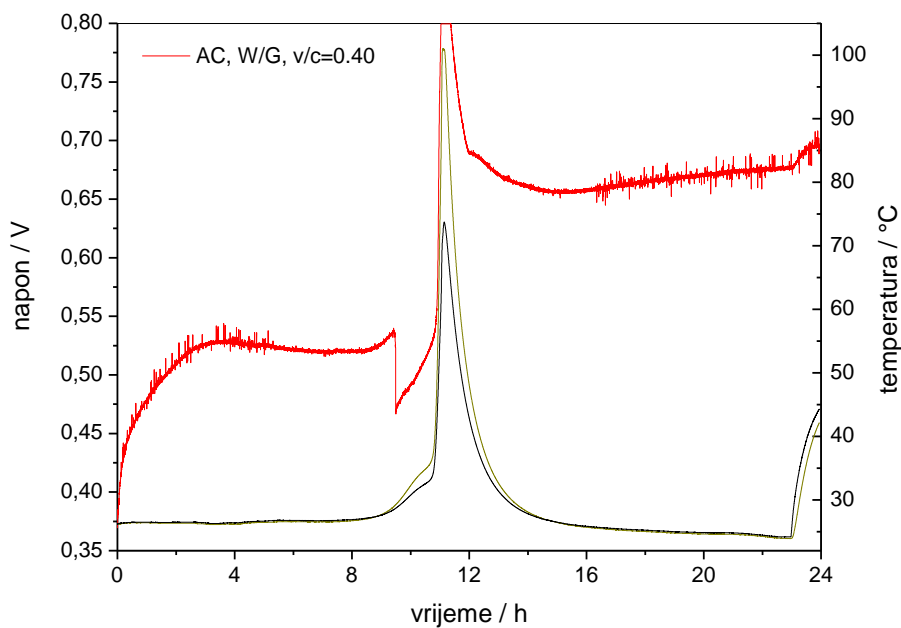
Slika 36 . Grafički prikaz ovisnosti temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



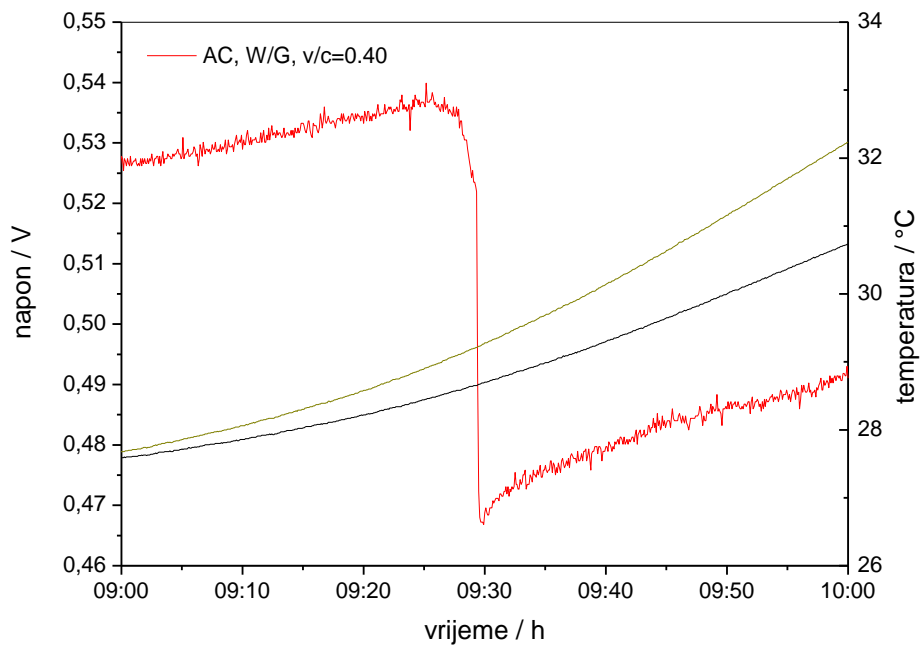
Slika 37 . Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



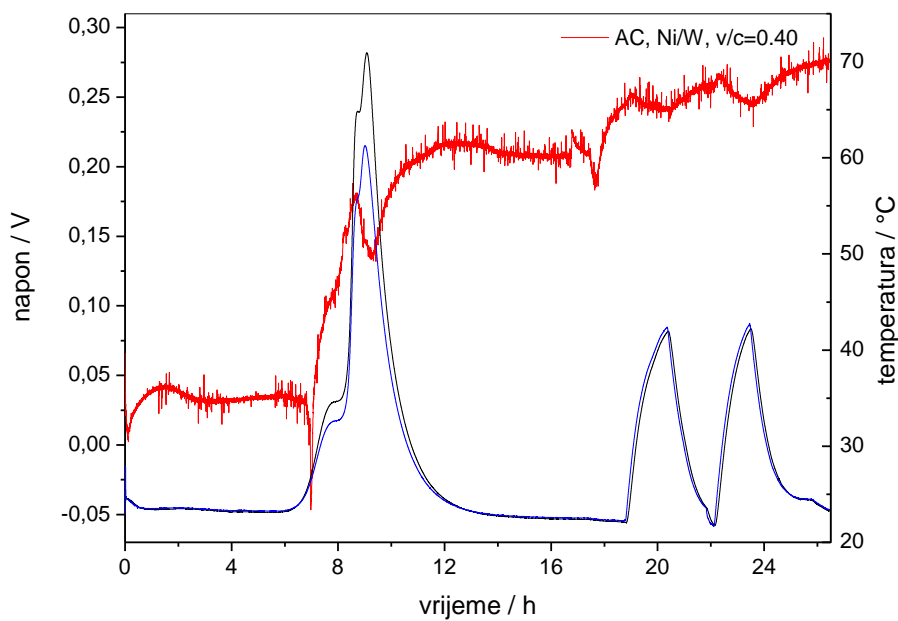
Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



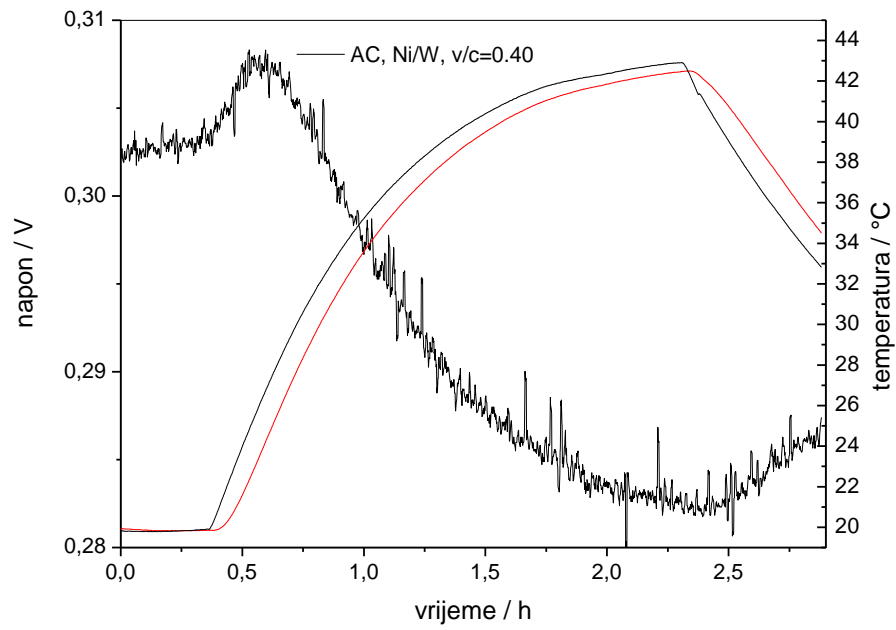
Slika 39 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



Slika 41 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode volfram-grafit



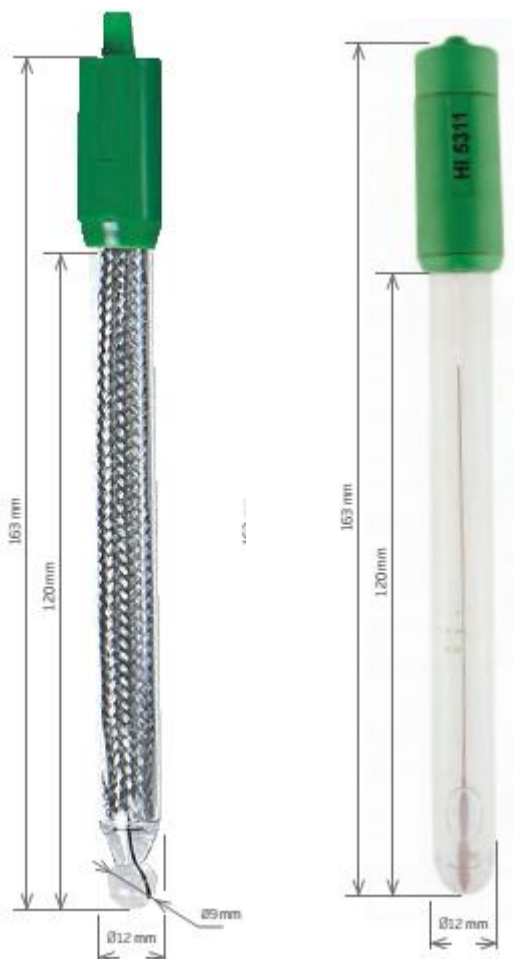
Slika 42 . Grafički prikaz ovisnosti napona i temperature o vremenu za aluminatni cement i elektrode nikal-volfram

5. RASPRAVA

Glavna motivacija ovog istraživanja je primjena tzv. elektrokemijske metode određivanja vremena vezanja anorganskih vezivnih materijala na sustave različite od cementa opće namjene²⁷, odnosno portland cementa. Na temelju literaturnih podataka^{27, 29, 30} i prethodnog istraživanja na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale²⁸ odabrani su elektrodni sustavi: volfram, nikal i grafit.

Općenito, mjerenje pH vrijednosti nije jednostavno. Uzorci mijenjaju pH zbog promjena ionske disocijacije; kako temperatura raste, ionska aktivnost se povećava. Primjer za to je pH pufera. Uz vrlo čistu vodu, promjena od ~ 1.3 pH opažena je između 0 i 100 °C. Ovaj primjer pokazuje da čak i jednostavni sustavi (čista voda) imaju veliki temperaturni koeficijent. Najčešći pH mjerni sustav koristi staklene pH elektrode. Sustav se sastoji od pH senzora (čiji napon varira proporcionalno vodikovim ionima aktivnosti otopine), referentna elektroda (daje stabilnu i stalnu referencu napona), te posebna brojila za mjerenje i prikaz pH. Senzor pH uključuje tanke membrane stakla osjetljivog na vodikove katione, formiranog na kraju inertne staklene epruvete. Ova cijev je ispunjena puferom elektrolita i žicom Ag/AgCl. Ovaj sustav se naziva pH polućelija (eng. *half-cell*). Komplementarni sustav stvara konstantan napon; ona također sadrži Ag/AgCl žice i elektrolite (često KCl otopinu zasićenu s AgCl). Mali "filter", (porozna keramička komponenta), povezuje ovu cijev s vanjskim uzorkom. Ovaj sustav naziva se referentna polućelija. Senzor polućelije od elektrokemijske ćelije koja je obično napravljena od posebne staklene membrane daje odziv ovisno o ionskoj koncentraciji kationa vodika. Kao opće pravilo, impedancija pH stakla se udvostruči za svakih 10 °C pada temperature. Vrlo visoka impedancija u vrlo bučnom, nepravilnom signalu dovodi do pogrešaka u mjerenju. Razlika između teorijskog i izmjerenog pH naziva se alkalnom pogreškom. Natrijevi ioni su obično ioni koji su odgovorni, ali ioni kalija i litija također doprinose alkalnoj pogreški. U ranijim sastavima stakla, alkalna greška je bila vidljiva i počinjala je već od pH 9. Novije formulacije stakla i one posebno formulirane kako bi se smanjile ove pogreške sada pokazuju grešku s početkom od pH 12 ili 13. Kako bi se ovaj problem riješio, potrebno je koristiti visoko temperaturna stakla (eng. *high temperature HT*) kako bi se smanjila alkalna pogreška u vrlo lužnatim otopinama. Alkalne pogreške postoje u otopinama visokog pH gdje su vodikovi ioni u gel sloju djelomično ili potpuno supstituirani s alkalnim ionima; a izmjereni pH je niži nego što bi zapravo trebao biti. Komercijalne elektrode za jako alkalno područje (pH 0-14) izrađene su od stakla, temperaturno područje je od 0-100 °C. Cijene tih elektroda su vrlo visoke, a kako se elektroda mora uroniti u cement (beton) ona na taj način ima jednokratnu upotrebu, te zbog toga nije ekonomski prihvatljiva.

Na slici je prikazana elektroda tvrtke Hanna Instruments (lijevo), za jako alkalno područje, pH polućelija, sa referentnom elektrodom (desno) Ag/AgCl, elektrolit KCl 3.5 M, temperaturno područje -5 do 100 °C, također od stakla.



Hidratacija anorganskog veziva: portland cementa, bijelog portland cementa, aluminatnog cementa i vapna praćena je mjerenjem napona između dviju elektroda uronjenih u vezivo (kombinacije: Ni-W, Ni-G i W-G). Budući da je hidratacija praćena oslobađanjem topline, posebno je, u ciklusu grijanja i hlađenja očvrstlog veziva ispitan utjecaj temperature na napon između dviju elektroda. Početna mjerenja napona između elektroda u modelnim sustavima visokog pH, odabranih prema Tablici 7, trebala su pokazati kako se ponaša istraživani sustav. Odabrani modelni sustav je vodena otopina boraksa (0.05 mol/kg), pH~9.2 i zasićena vodena otopina Ca(OH)₂, pH~12.5. Rezultati početnih istraživanja pokazani su na slikama 11-13.

5.1 Vapno – boraks

Slike 11.-13. prikazuju rezultate mjerenja za sustav vapno-boraks te parove elektroda grafit-volfram i nikal-grafit. Navedene elektrode su poluvodič/metal te jasno prikazuju promjenu potencijala sa temperaturom. Na slici 14. je prikazano mjerenje za sustav vapno-boraks te elektrode nikal-volfram. Navedeni par elektroda je metal/metal te ne prikazuje izraženu promjenu potencijala sa temperaturom. Uzme li se u obzir da je potrebno određeno vrijeme, reda veličine 1 dan, da se postigne stabilan elektrodni potencijal (kondicioniranje elektroda), tada na temelju rezultata prikazanog na slikama 12 i 13 slijedi da razlika pH od oko 3.3 jedinice, vodi do mjerenog napona reda veličine 120 mV. Mjereni napon između elektroda od Ni i grafita iznosi: $U(\text{Ni}, \text{G})/\text{mV} = 240 + 37(\text{pH}-12.5)$, dok između elektroda od volframa i grafita iznosi: $U(\text{W}, \text{G})/\text{mV} = 500 + 37(\text{pH}-12.5)$. Ovaj je rezultat usporediv sa rezultatima Krolo i suradnika²⁹, gdje je navedena ovisnost napona elektrode od molibdena o pH: $U/\text{mV} = 350-400 - 45 \text{ pH}$. Potrebno je napomenuti da izraz (RT/zF) iz Nernstove jednadžbe, za jednoelektronski prijelaz ($z=1$), pri sobnoj temperaturi iznosi oko 59 mV.

5.2 Vapno – boraks (bez korozije)

Slika 15. prikazuje rezultate mjerenja za boraks i elektrode volfram-nikal. Mjerenje je izvršeno bez grijanja. Promjena potencijala nije ovisna o temperaturi, te dolazi do skoka potencijala od 100 mV u prva 4 h. Slika 16. prikazuje rezultate mjerenja za boraks i elektrode volfram-nikal. Sustav je grijan uz pomoć grijača te zračne kupelji što vidimo po porastu temperature nakon 2h. Slika 17. prikazuje rezultate mjerenja za vapno i elektrode volfram-nikal. Sustav je grijan uz pomoć grijača te zračne kupelji što vidimo po porastu temperature nakon 2h. Na temelju izvedenih mjerenja moguće je zaključiti da mjerenja napona između elektroda od Ni i W u modelnim sustavima ne daju korisne rezultate u smislu postavljenih ciljeva istraživanja.

5.3 Vapno

U daljnjem je istraživanju ispitana gusta suspenzija vapna, tj. vapnena pasta bez dodataka čestica agregata ili pijeska. Na slici 18. prikazana je ovisnost napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode volfram-nikal. I u ovom je slučaju prisutna promjena mjerenog napona

tijekom prvih 20h doticaja elektroda sa gustom suspenzijom vapnenog veziva, što se može objasniti kondicioniranjem elektroda, tj. relativno dugim vremenom potrebnim za nastanak određenog sloja produkata na površini elektroda. Stoga se može predložiti da se daljnja istraživanja na ovom sustavu izvedu mjerenjem struje koja bi vjerojatno izazvala elektrokemijske reakcije i brzi nastanak sloja produkata na elektrodama. Potrebno je napomenuti da je pad temperature tijekom prva 2 h posljedica hlađenja vruće suspenzije gašenog vapna (Slike 18-20). Slika 19. prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode nikal-grafit. Elektroda nikal-grafit pokazuje promjenu napona od čak +2mV po 1°C. Slika 20. prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za vapno i elektrode volfram-grafit. U ovom sustavu također dolazi do znatne promjene napona s temperaturom, a iznosi oko 1.5 mV/°C. Napon između elektroda od nikla i volframa u ovom sustavu pokazuje dosta složenu promjenu pri porastu temperature koja se za sada ne može objasniti, iako se pojavljuje i u portland cementu i drugim istraživanim sustavima. Napon između Ni i W pri porastu temperature raste, da bi se oko 32 °C postigao maksimum, te pri daljnjem porastu temperature napon pada, postiže minimum pri najvišim ispitivanim temperaturama (oko 42 °C), te pri daljnjem padu temperature napon ponovno raste. Ovaj se detalj uočava već pri prvom porastu temperature (namjerno zagrijavanje) između 3 i 4 h, te i nakon 20 h (drugi ciklus zagrijavanja, Slika 18). Potrebno je istaknuti da se ovaj efekt za sada ne može objasniti, ali je karakterističan za sustav elektroda Ni-W u istraživanim sustavima.

5.4 Portland cement

Slika 21. prikazuje rezultate mjerenja za portland cement te promjenu potencijala za elektrode nikal-grafit. Na slici je vidljivo između 2-4 h nakon mješanja veliki pad temperature koji je izazvan namjernim intenzivnim hlađenjem uzorka cementa. Isto tako je vidljiv pad potencijala tokom pada temperature i kako je hlađenje završeno, potencijal je počeo rasti. Da nema hlađenja krivulja potencijala bi bila okrenuta prema gore. Vidljiva je ovisnost promjene potencijala o temperaturi.

Slika 22. prikazuje rezultate mjerenja za portland cement te promjenu potencijala za elektrode volfram-grafit. Višestruki padovi napona između 2-20 h nisu šum. Prema obliku promjene napona može se naslutiti da je u ovom sustavu također moguće odrediti vrijeme početka vezanja tzv. elektrokemijskom metodom, analogno kao u slučaju elektroda Pb-Cu. Višestruko pojavljivanje pada napona ukazuje na to da se zapravo vrlo slabo razumiju uzroci ovih naglih

promjena, koji su možda posljedica mehaničkih naprezanja između metalne elektrode (žica promjera 0.8 mm) i veziva.

Slike 23. i 24. prikazuju rezultate mjerenja za očvršli portland cement te promjenu potencijala za elektrode nikal-grafit te volfram-grafit tijekom ciklusa grijanja i hlađenja. Navedeni uzorak je grijan nakon 30 min do 2h, zatim je hlađen od 2h do 3.5 h te ponovno grijan. Vidljiva je promjena potencijala o promjeni temperature, potencijal prati temperaturu te je histereza u sustavu W-G manja nego u sustavu Ni-G. Elektroda nikal-grafit pokazuje promjenu potencijala od 2mV po 1°C, dok u sustavu W-G promjena potencijala iznosi manje od 1mV/°C, a takvi su rezultati usporedivi sa rezultatima pri ispitivanju vapnenog veziva.

Slika 25. prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za portland cement i elektrode volfram-nikal i prikazuje nastavak mjerenja nakon 66h (očvrsla PC pasta). Uočena promjena napona u ovom je slučaju analogna, tj. slična složenoj promjeni napona između elektroda Ni-W u sustavu vapnenog veziva. Slike 26. i 27. prikazuju rezultate mjerenja za portland cement te promjenu napona za elektrode volfram-nikal. Cijelokupno mjerenje iznosi 66h (slika 26.), dok je na slici 27 prikazano samo prvih 20 h hidratacije. Nakon 4h hidratacije dolazi do naglog pada potencijala od 20 mV, koji se tijekom slijedećih 30 min vrati na početnu vrijednost. Mjerenje temperature ukazuje da su egzotermne reakcije hidratacije započele već nakon 2 h hidratacije. Izmjereni naponi u sustavu Ni-W-PC iznose 400-440 mV dok u sustavu bijelog PC iznosi 300-350 mV, a u vapnenom vezivu iznosi 240-290 mV. Uz pretpostavku da je izmjereni napon u ovom sustavu ovisan o pH, tada je moguće ispravno poredati ova veziva prema rastućem pH, od vapnenog, bijelog PC, te običnog PC. Nadalje potencijal u sustavu Ni-W-AC iznosi od 0-250 mV što se kvalitativno slaže sa pH ovog veziva (manje alkalna sredina od vapna, bijelog PC i običnog PC).

5.5 Bijeli portland cement

Slika 28. prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-grafit. Visoki udio aluminatne faze u bijelom PC uzrokuje vrlo kratko vrijeme vezanja. Vrijeme vezanja je kratko i nije jasno vidljivo na grafu, osim pada napona od 20 mV nakon 2 h od trenutka dodatka vode. Slika 29. prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode nikal-volfram. Prvi pad napona oko 2h možda prikazuje vrijeme vezanja, jer je tijekom 2 minute došlo do pada napona od 14mV. Na Slici 30 uspoređeni su rezultati u sustavu elektroda nikal-grafit te nikal-volfram, koji su u dobrom međusobnom slaganju, odnosno ukazuju da vezanje bijelog PC iznosi oko 2 h. Slika 31

prikazuje ovisnost napona i temperature o vremenu za bijeli portland cement i elektrode volfram-grafit. Vidljivo je vrijeme vezanja između 2-3 h koje se podudara sa minimumom temperature. U tom smislu, ovako određeno vrijeme vezanja je ranije nego vrijeme vezanja određeno u sustavu Ni-G i Ni-W kada je već došlo do mjerljivog porasta temperature zbog odvijanja egzotermnih reakcija. Slika 32. prikazuje ovisnost napona o vremenu tijekom ciklusa grijanja i hlađenja uzorka očvrstlog bijelog PC i elektrode nikal-grafit. Ustanovljena je promjena napona od čak $5\text{mV}/^{\circ}\text{C}$, no promjena sa temperaturom je nelinearna. Slika 33. prikazuje ovisnost napona o vremenu tijekom ciklusa grijanja i hlađenja uzorka očvrstlog bijelog PC i elektrode nikal-volfram. Složena ovisnost napona o vremenu, odnosno temperaturi slična je već opisanim promjenama u sustavima vapna i običnog portland cementa, što je potrebno dalje istražiti.

5.6 Aluminatni cement

Iz iste mješavine paste AC pripravljena su dva uzorka u dvije kivete za centrifugiranje. Temperatura tijekom hidratacije AC prikazana je na slici 34. Hidratacija $A^{\circ}\text{C}$ se odvija izuzetno brzo te je izmjeren porast temperature od preko 30°C što je gotovo 10 puta više od porasta temperature tijekom vezanja portland cementa. Temperatura od 28°C odgađa vezanje AC, te glavni maksimum hidratacije nastupa između 8 i 16 h od trenutka dodatka vode. Različito vezanje nominalno istog uzorka vidljivo je na slici 34. jer se maksimum temperature uzorka javlja pri 10:30 h i 12 h od trenutka dodatka vode. Razlike u vezanju vidljive su iz mjerenih napona u sustavu volfram-grafit, slika 35. te detalj slike 35. prikazan na slici 36. Na osnovi pada napona moguće je vidjeti proces koji odgovara vezanju, nakon 6:40 h, odnosno 9:20 h od trenutka dodatka vode. Utjecaj temperature na izmjereni napon tijekom ciklusa grijanja i hlađenja prikazan je na slikama 37 i 38., a iznosi oko $1\text{ mV po }^{\circ}\text{C}$ (odziv je nelinearan). Interesantno je primijetiti da se izmjereni napon razlikuje za čak 100 mV . U novoj pripravi aluminatnog cementa ispitan je samo jedan uzorak AC paste u kiveri za centrifugiranje. Ovisnost temperature i napona između elektroda od volframa i grafita prikazan je na slici 39., a detalj određivanja vremena vezanja prikazan je na slici 40. Vidljiva je brza hidratacija AC i porast temperature čak i preko 100°C . Tijekom mjerenja napon je izašao izvan skale uređaja, no tijekom hlađenja došlo je do pada napona koji nakon 20 h hidratacije iznosi oko 675mV . Nakon hidratacije napon je oko 200 mV viši od napona suspenzije aluminatnog cementa koji još nije vezao. Mjerenja u sustavu Ni-W ukazuju na

vezanje AC nakon 7 h, dok je daljnji tijek kvalitativno sličan mjerenju sa elektrodama W-G, tj dolazi do porasta napona od oko 200 mV nakon glavnog maksimuma hidratacije. Karakterističan složen odziv napona tijekom grijanja i hlađenja vidljiv je i u ovom sustavu (Ni-W-AC), a opisan je i ranije (slike 18,25 i 33). U daljnjem radu potrebno je unaprijediti aparaturu i povećati broj mjernih kanala.

6.ZAKLJUČAK

U ovom je radu istražena mogućnost primjene tzv. elektrokemijske metode određivanja vremena vezanja anorganskih vezivnih materijala na sustave različite od cementa opće namjene, odnosno portland cementa. Izmjeren je napon između elektroda od volframa, nikla i grafita u modelnim otopinama boraksa i vapna, te vezivima (vapno, bijeli portland cement, obični portland cement i aluminatni cement) tijekom najmanje 24h od trenutka dodatka vode. Izmjerena je i temperaturna ovisnost napona u ciklusima grijanja i hlađenja očvrslog veziva. Ustanovljeno je da sustavi W-G i Ni-G pokazuju veliku temperaturnu ovisnost, no zbog procesa ionskog prijenosa, odziv je nelinearan. Promjena napona iznosi $37 \text{ mV} / \text{pH}$, te je moguće približno odrediti pH, odnosno poredati istraživane sustave veziva prema postignutom pH. Potrebno je odrediti točan uzrok pada napona u vremenu koje je blisko vremenu početka vezanja određenom na standardom propisan način. U daljnjim je istraživanjima potrebno unaprijediti aparaturu, te povećati broj mjernih kanala kako bi se ispitalo više kombinacija elektroda.

7. LITERATURA

[1] *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*, Petar Krolo, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1999.

<http://sr.scribd.com/doc/88762313/Tehnologija-Veziva-i-Kompozitnih-Materijala#scribd>

[2] *Povijest cementa i betona*, CEMEX S. A. B. de C. V.

<http://www.cemex.hr/Povijestcementaibetona.aspx>, 13.04.2014.

[3] *Cement history*, WHD Microanalysis Consultants Ltd.,

<http://www.understanding-cement.com/history.html>, 13.04.2014.

[4] F. M. Lea, *Cement*, Encyclopedia Britannica, Inc.

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/101833/cement>, 13.04.2014.

[5] D. Vrkljan, M. Klanfar, *Cement*, nastavni materijali, Rudarsko – geološko – naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010.

[6] *Cement*, Leksikografski zavod Miroslava Krlež, <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=11190>, 10.04.2014.

[7] D. Bjegović, N. Štirmer, *Komponente za izradu betona – cement*, nastavni materijali, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011.

[8] Nenad Bijelić, *Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim*, Zagreb, 2009.

http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2009/nb2009_rektorova.pdf

[9] V. Ukrainczyk, *Beton: struktura, svojstva, tehnologija*, ALCOR, Zagreb, 1994.

[10] Taylor, H.F.W.: *Cement chemistry*, Academic Press, London, 1990.

[11] K. Mishima: *Relation between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages*, 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 3 (1968), 167-174.

- [12] J. Bensted, Calcium Aluminate Cements, in Structure and Performance of Cements, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002. 114-138.
- [13] B. Odak, *Zbrinjavanje čvrstog industrijskog otpada pripremom modificiranih vapnenih veziva*, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
- [14] *Alkali content of Concrete Mix Water and Aggregates*, The New Zealand Ready Mixed Concrete Association Inc., 2004., <http://www.nzrmca.org.nz/portals/213/images/pdfs/publications/Alkali%20Content%20of%20Concrete%20Mix%20Water%20and%20Aggregates.pdf>, 23.05.2014.
- [15] A. Mansur, O. Do Nascimento, H. Mansur, *Controlling alkalinity of cement matrix: a key approach to improve fiber – cement durability*, 11th Int. Inorganic – Bonded Fiber Composites Conference, Madrid, Spain, 2008.
- [16] <http://floorexpert.com/Armstrong/fpoxpert.nsf/e65e17af3c811a5485256eba00710746/0f39b2383f949d77852577200044877c?OpenDocument>, 23.05.2014.
- [17] I. Slaviček, *Mjerenje toplinskih svojstava cementne paste*, diplomski rad, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011.
- [18] A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst, *Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology*, Pure & Appl. Chem., 57 (1985) 531-542
- [19] G. Song, A. Shayan, *Corrosion of steel in concrete: causes, detection and prediction*, ARRB Transport Research Ltd, Australia, 1998.
- [20] F. Bikić, M. Rizvanović, M. Cacan, *Utjecaj klase portland – cementa na brzinu korozije čelične armature u cementnom mortu uzrokovane prodiranjem klorida i sulfata iz okoline*, Kem. Ind., 62 (2013) 1-5

- [21] *Corrosion of Nonferrous Metals in Contact with Concrete*, Portland Cement Association, 1969.
- [22] A. Vukov, *Solvothermalna sinteza BiFeO_3* , diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2010.
- [23] R. Hull, R. M. Osgood, Jr., J. Parisi, H. Warlimont, *Appendix: Pourbaix Diagrams*, Springer Series in Materials Science, 423
- [24] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb, 1995.
- [25] E. Generalić, *Galvanski članak*, Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 4 Feb. 2014. KTF-Split, <http://glossary.periodni.com>, 04.06.2014.
- [26] *Sklopovi analogne obrade signala*, <http://marjan.fesb.hr/~mateljjan/evi/Lek04%20-%20Sklopovi%20analogne%20obrade%20signala.pdf>, 06.06.2014.
- [27] D. Barbir, *Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita*, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, srpanj 2013.
- [28] Nikolina Kolić, *Razvoj alkaličnosti cementnih veziva*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologijem, Sveučilište u Zagrebu, srpanj 2014.
- [29] O.P. Mchedlov-Petrosian, G.A. Salop, *Silikattechnik*, 17, no. 7, (1966) 205-209.
- [30] R. Krstulović, P. Krolo, I. Vujnović, *Cement*, 1 (1977-78) 6.

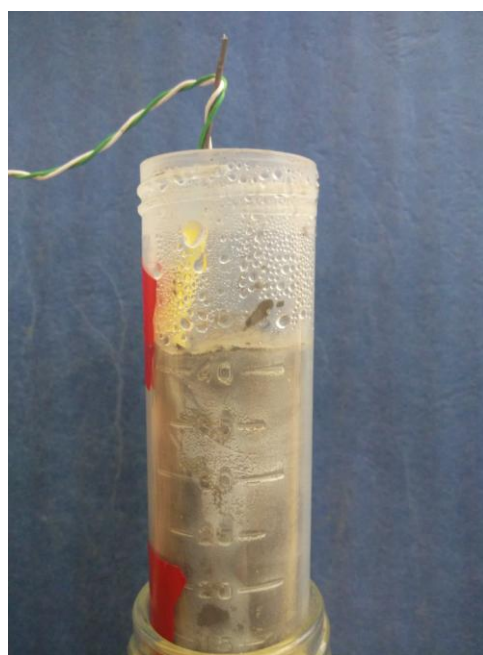
8. PRILOZI

U ovom prilogu prikazane su slike uzoraka za aluminatni cement, bijeli portland cement te portland specijal cement.

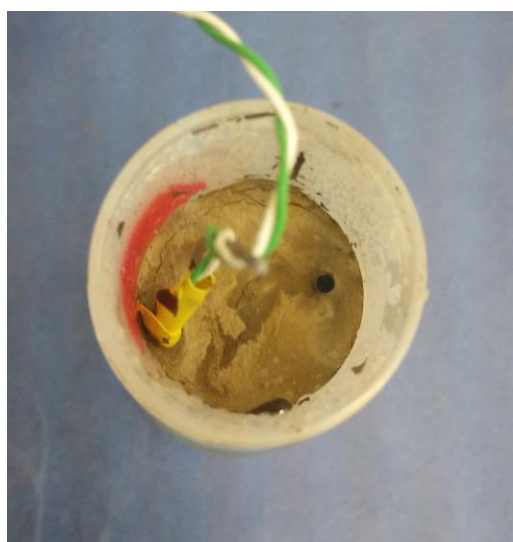
ALUMINATNI CEMENT



Slika 44.

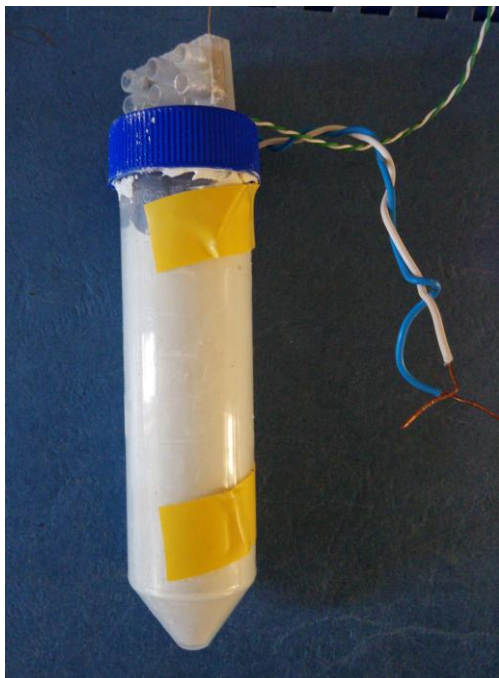


Slika 45.



Slika 46.

BIJELI CEMENT



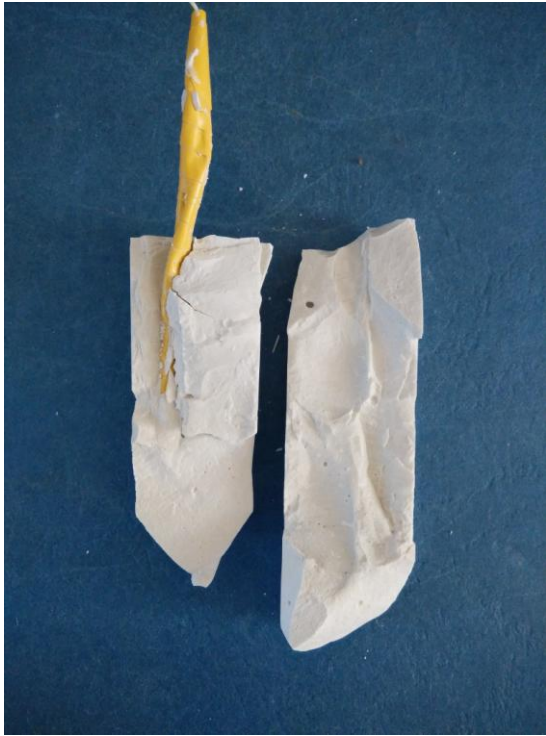
Slika 47.



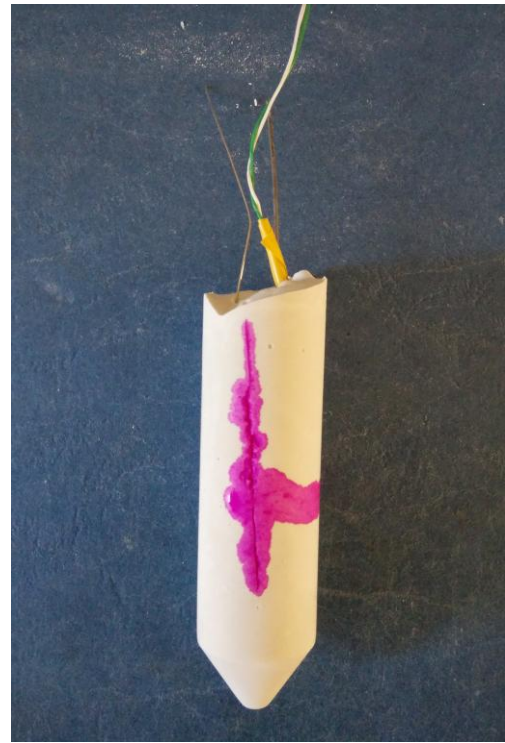
Slika 48.



Slika 49.

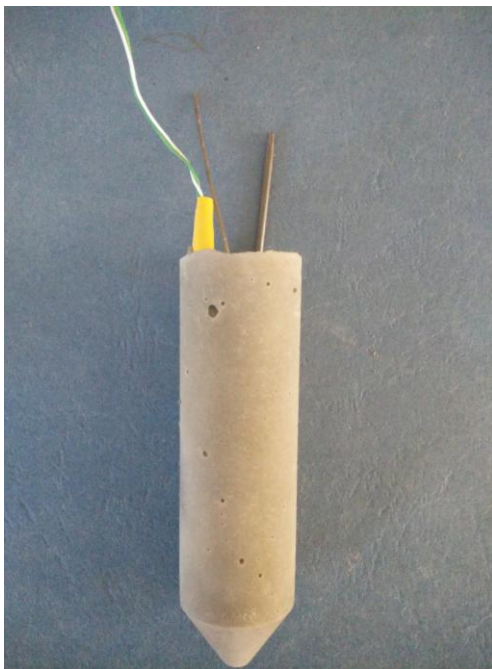


Slika 50.



Slika 51.

PORTLAND SPECIJAL CEMENT



Slika 52.



Slika 53.



Slika 54.



Slika 55.

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 16. veljače 1990. u Našicama. Od rođenja živim u Donjoj Motičini, gdje sam pohađao osnovnu školu od 1-4 razreda, a od 5-8 razreda u Feričancima gdje 2004. završavam osnovnu školu. Iste se godine upisujem u prirodoslovno-matematičku gimnaziju „ Isidora Kršnjavoga “ u Našicama. Maturirao sam 2008. godine te upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Odradio sam praksu kao asistent u laboratoriju u Zagrebačkoj pivovari. 2013. godine završavam preddiplomski studij sa završnim radom Raspodjela vremena zadržavanja u kolonama sa i bez punila pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Vanja Kosar. Iste godine upisujem diplomski studij, smjer Ekoinženjerstvo. Diplomski rad pod mentorstvom dr. sc. Juraja Šipušić, izv. prof. izradio sam na Zavodu za anorgansku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.