

# Razvoj aditiva za pripravu mlaznih betona

---

Lukin, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:545738>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Studij: Ekoinženjerstvo

KRISTINA LUKIN

Razvoj aditiva za pripravu mlaznih betona

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Studij: Ekoinženjerstvo

KRISTINA LUKIN

Razvoj aditiva za pripremu mlaznih betona

**DIPLOMSKI RAD**

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

Članovi stručnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2016.

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici prof. Nevenki Vrbos na predloženoj temi i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala joj na trudu, strpljenju i prijateljskim savjetima.*

*Posebno se želim zahvaliti prof. Šipušiću na pomoći i podršci prilikom izrade ovog rada.*

*Također, zahvaljujem se svim svojim prijateljima, koji su uvijek bili uz mene i podržavali me u svim trenucima.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svojim roditeljima, koji su uvijek bili tu, uz mene, bez obzira na teške ili sretne trenutke i bez kojih sve ovo što sam postigla ne bi bilo moguće. Hvala im što su me bodrili i podržavali.*

*Velika hvala svima.*

## **Popis kratica**

*PC* - portland cement

*C<sub>3</sub>S* - alit

*C<sub>2</sub>S* - belit

*C<sub>3</sub>A* - trikalcij - aluminat

*C<sub>4</sub>AF* - ferit

*C-S-H* - kalcij - silikat - hidrat

*XRD* - rendgenska difrakcijska analiza

*TGA* - termogravimetrijska analiza

*DSC* - diferencijalna pretražna kalorimetrija

*FTIR* - infracrvena spektrometrija sa Fourierovom transformacijom

## SAŽETAK

U ovom je radu ispitan novi dodatak portland cementu za pripravu mlaznog betona. Metodama rendgenske difrakcije, termičke analize i apsorpcije infracrvenog zračenja istražena je rana hidratacija pripremljenih materijala. Objasnjen je utjecaj količine dodanog aditiva na kvalitativni fazni sastav produkata hidratacije. Tijekom pripreme uzoraka uočen je izuzetan utjecaj dodanog aditiva (svega 1 - 4 % mase cementa) na reologiju pripremljenih materijala, te je ovaj bezkloridni, nealkalni dodatak portland cementu pogodan za ciljanu primjenu.

**Ključne riječi:** *portland cement, aditiv, mlazni beton*

## **ABSTRACT**

In this work, new additive for shotcrete had been investigated. Early age hydration products of Portland cement materials prepared thereof had been characterized by X-ray diffraction, simultaneous thermogravimetric and differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. The influence of the quantity of additive on qualitative composition of hydration products had been explained. Strong influence on the early age rheology of prepared materials had been observed even at 1 - 4 % by mass of cement addition. This additive (nonalkaline, chloride free) is a good candidate for practical concrete gunning application.

**Keywords:** *portland cement, additive, shotcrete*

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. CEMENT	2
2.1.1. Podjela cementa	3
2.1.2. Oznake spojeva u kemiji cementa	4
2.1.3. Proizvodnja cementa	4
2.2. PORTLAND CEMENT	8
2.3. HIDRATACIJA CEMENTA	11
2.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata, $C_3S$	12
2.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata, $C_2S$	13
2.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata, $C_3A$	14
2.3.4. Hidratacija tetrakalcijevog aluminat ferita, $C_4AF$	16
2.4. GIPS	17
2.5. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU	19
2.5.1. Kvaliteta vode	21
2.6. BETON	22
2.7. ADITIVI	23
2.8. MLAZNI BETON	25
2.8.1. Područja primjene	26
2.8.2. Priprema betonskih površina za nanošenje mlaznog betona	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. MATERIJALI	32
3.2. PRIPREMA CEMENTNEPASTE	32
3.3. METODE ISPITIVANJA	33
3.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	33
3.3.1.1. Kvalitativna rendgenska analiza	34
3.3.1.2. Kvantitativna rendgenska analiza	34
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	35
3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	35
3.3.4. Infracrvena spektrometrija	36
3.3.4.1. Infracrvena spektrometrija sa Fourierovom transformacijom	37
4. REZULTATI	39
4.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA	39



4.2.	TG I DCS.....	41
4.3.	FTIR .....	45
5.	RASPRAVA -----	46
6.	ZAKLJUČAK -----	51
7.	LITERATURA -----	52
8.	ŽIVOTOPIS-----	54

## 1. UVOD

Prisutnost aditiva kao tvari koje se dodaju u reakcijski sustav cement - voda, omogućuje pripremu veziva i kompozita unaprijed određenih svojstava. Posebno interesantna primjenska svojstva su visoka čvrstoća, vodonepropusnost i kemijska postojanost. Pri tome se potpunije iskorištavaju potencijalna vezivna svojstva cementa kao osnovnog materijala koji reakcijom s vodom, procesima hidratacije, daje produkte koji određuju konačna svojstva kompozita - očvrstlog betona. Dodatak aditiva u reakcijski sustav cement kreće se od 0.05 do 3.00 % mas. u odnosu na cement. Prema svojem djelovanju u cementnom kompozitu, aditivi se dijele na: aditive koji utječu na hidrataciju (ubrzivači i usporivači), aditive koji djeluju na obradljivost i ugradljivost (plastifikatori i superplastifikatori), aditive za postizanje vodonepropusnosti (aeranti), aditive s posebnim djelovanjem (inhibitori korozije, antifrizne tvari), te aditive s kombiniranim djelovanjem.

Postojanost betona, danas najčešće upotrebljavanog građevnog materijala jedna je od njegovih najvažnijih osobina. Ugrađeni beton tijekom mnogih godina treba u svim uvjetima eksploatacije podnositi brojne različite utjecaje. Upravo stoga proizvedeni su brojni aditivi koji primijenjeni u malim količinama utječu na svojstva svježeg, očvršćavajućeg i očvrstlog betona. U praksi kod izgradnje tunela postoji potreba za povezivanjem stijena neposredno nakon bušenja kako bi se spriječilo urušavanje i pripremila podloga za daljnje betonske radove. Za takve potrebe koriste se mlazni betoni.

Mlazni beton ili torkret je cementni kompozit posebnog svojstava i recepture, a ugrađuje se prskanjem pomoću komprimiranog zraka. Početak šire primjene mlaznog betona počinje 1957. godine pronalaskom stroja za primjenu mlaznog betona prskanjem. Mlazni beton ne opisujemo uvijek kao materijal nego kao građevinski proces. To je beton koji dobro prijanja na već postojeći beton, kamen, čelik te na mnoge druge materijale. Propisno primijenjen ističe se visokom čvrstoćom, niskom propusnošću te izdržljivošću i trajnošću. Navedena svojstva omogućuju primjenu mlaznog betona kao konstrukcijskog materijala. Osim navedenih svojstava ovakav beton otporan je na atmosferske i kemijske utjecaje.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. CEMENT

Pojam cement skupno je ime za sva veziva s izrazito hidrauličnim svojstvima, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svejedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom. Reakcija s vodom daje stabilne ili netopljive produkte. Riječ cement dolazi od latinskih riječi „*caedere*“ što znači lomiti i „*lapidem*“ što znači kamen. To je najvažnije mineralno vezivo, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton.<sup>1,2</sup>



**Slika 1.** Cement

Cement (Slika 1) je građevinski vezivni materijal dobiven usitnjavanjem i pečenjem vapnenca i lapora u fini prah. Vapnenac je sedimentna stijena koja je nastala taloženjem, a sastavljena je od minerala kalcita, a može sadržavati i male količine drugih minerala poput gline, dijaspora, limonita, hematita, kremenca, cirkona i granita. Lapor je mehanička sedimentna stijena nastala čvrstim povezivanjem glina pomoću vapnene otopine. Cement se koristi za dobivanje mortova, žbuka i betona kada se miješa s određenim omjerima pijeska, tucanika i vode. To je praškasti materijal, koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u očvrslu cementnu pastu ili cementni kamen.<sup>3</sup> Time postepeno razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva, koja omogućavaju povezivanje zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona. Postoji veliki broj vrsta cementa, a najviše se koristi portland cement. Važnije vrste cementa su još aluminatni cement (AC), pucolanski i metalurški cementi, ekspanzivni cement i supersulfatni cement. Osnovne sirovine za dobivanje portland cementa moraju sadržavati okside kalcija, silicija, aluminijske i željezne koji su u prirodi sadržani u vapnencu i glini. Tijekom procesa transformacije od osnovnih sirovina do očvrslule cementne paste, postoje dvije odvojene faze kemijskih promjena. U prvoj fazi, proizvodnji, sirovine se sinteriraju, pri čemu nastaju spojevi cementa, a u drugoj

fazi, hidrataciji, cement kao dio betonske mješavine hidratizira da bi tvorio čvrstu ili hidratiziranu cementnu pastu.<sup>4</sup>

### 2.1.1. Podjela cementa

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

- silikatni cementi,
- aluminatni cementi

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

- čisti Portland cement,
- Portland cement s dodacima,
- pucolanski cement,
- metalurški cement,
- miješani cement,
- bijeli cement

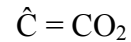
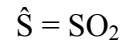
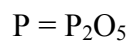
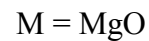
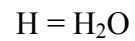
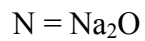
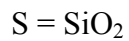
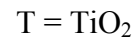
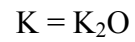
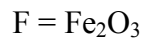
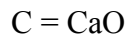
Aluminatni cementi dobivaju se pečenjem boksita i vapnenca, a koriste se pri izradi vatrostalnih betona kao i pri betoniranju na vrlo niskim temperaturama. Kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminatne.

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

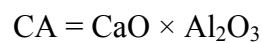
- cemente opće namjene u koje spada većina silikatnih cementa
- cemente posebne namjene ili specijalne cemente gdje spadaju
  - cementi niske toplinske hidratacije,
  - sulfatno otporni cementi,
  - bijeli cement,
  - aluminatni cementi

### 2.1.2. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside. Glavne oznake oksida su:



Na temelju tih skraćenih simbola pišemo kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata:

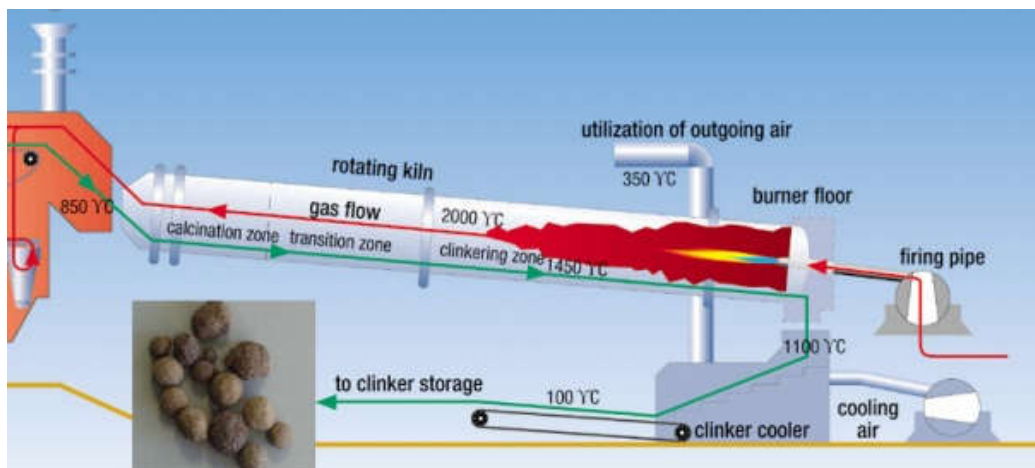


### 2.1.3. Proizvodnja cementa

Proces proizvodnje cementa uključuje pet faza:

- eksploatacija mineralnih sirovina
- priprema ( oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera
- miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera
- mljevenje klinkera i dodavanje aditiva
- pakiranje cementa

Eksplatacijom mineralne sirovine (najčešće vapnenca i lapora) dobiva se materijal širokog granulometrijskog sastava i nejednolikog kemijskog sastava. Veličina zrna može se kretati od nekoliko milimetara pa do 1.5 ili više metara, a kemijski sastav varira kako se prostorno mijenja sastav ležišta. Najčešće su kamenolomi povezani u proizvodni proces i drobilice se nalaze u sklopu postrojenja za proizvodnju cementa, ali postoje i slučajevi gdje je potrebno prethodno prilagoditi granulometrijski sastav na zrna veličine od 30 - 150 mm. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine vrlo je važan za kvalitetu i svojstva cementa, stoga se mineralna sirovina predhomogenizira. Ovo se postiže uzimanjem uzoraka iz minskih bušotina radi kemijske analize, tako se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijenske mase. Ovako homogenizirani i granulometrijski obrađeni materijal čini ulazni materijal postrojenja u proizvodnji cementa. Daljnji proces se sastoji od mljevenja potrebnih sirovina na veličinu zrna tipično ispod 90  $\mu\text{m}$ , te doziranja i miješanja istih sirovina, čiji omjeri ovise o sastavu pojedine sirovine te vrste cementa koji se proizvodi. Iz ovako pripremljene mješavine, na visokoj temperaturi (1400 - 1500°C) u rotacijskoj peći nastaje klinker. Rotacijska peć (Slika 2) je u osnovi čelični cilindar promjera nekoliko metara i dužine 50 - 200 metara, iznutra obložen visoko temperaturnim ciglama. Blago je nagnut na jednu stranu i na donjem kraju opremljen plamenikom, dok gornji kraj čini ulaz za sirovinu. Rotacija oko uzdužne osi uzrokuje postupno gibanje materijala s višeg, hladnijeg kraja prema nižem, gdje se na koncu ispušta i hladi.<sup>3</sup>

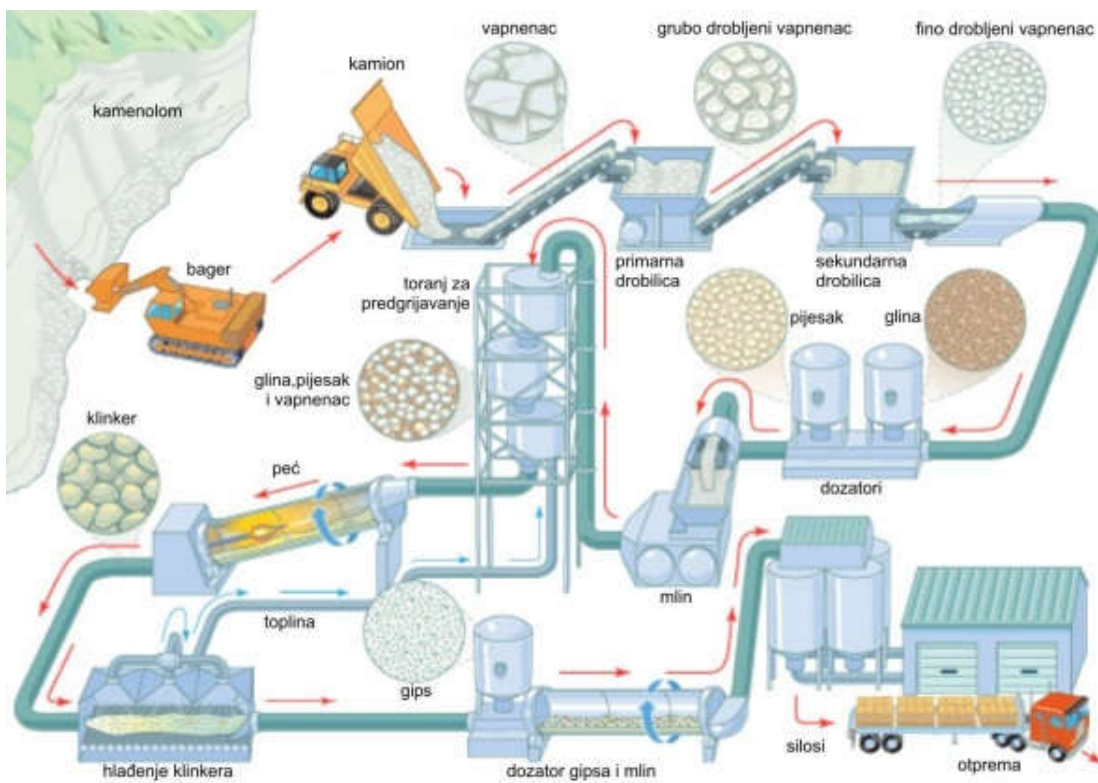


**Slika 2.** Rotacijska peć za proizvodnju klinkera

U rotacijskoj peći se odvija niz reakcija od kojih su neke vrlo kompleksne (sušenje i predgrijavanje, dekarbonizacija, sinteriranje i hlađenje), a njihov produkt su granule klinkera,

tamno smeđe boje i veličine 1 - 25 mm. Dobiveni klinker se tada melje na dimenzije cementa uz istovremeno dodavanje gipsa i eventualno drugih dodataka.

Kod suvremenog procesa proizvodnje cementa (Slika 3) radi se o suhom postupku proizvodnje u rotacijskoj peći, s predgrijačem i predkalcinatorom. Sitne čestice mljevene i miješane sirovine u suhom stanju zagrijavaju se u tornju za predgrijavanje ili predgrijaču. Predgrijač je niz od 4 do 5 aerociklona gdje sirovinsko brašno prolazi kroz protustruju vrućeg zraka, stvorenu koristeći toplinu peći i toplinu hlađenja klinkera. Na taj način je omogućen vrlo efikasan prijenos topline na čestice sirovine, koja se pri tome djelomično kalcinira i oslobađa od vlage prije ulaska u rotacijsku peć. Nakon izlaska iz peći klinker se hladi u uređaju za hlađenje, a toplina dobivena hlađenjem se ponovno iskorištava u tornju za predgrijavanje. Najnovije dostignuće u proizvodnji ovim postupkom je predkalcinator, uređaj koji funkcionira na istom principu kao i predgrijač a nalazi se između predgrijača i peći. Ovdje se uz dodatak goriva postižu veće temperature te se prije ulaska u peć kalcinira 80 - 90 % sirovine.<sup>3</sup>



**Slika 3.** Suvremeni proces proizvodnje cementa

Tijekom mljevenja i homogenizacije cementom klinkeru se osim gipsa mogu dodavati i neki drugi kemijski i mineralni dodaci. Kemijski dodaci dodaju se u vrlo malim količinama, da bi se olakšalo mljevenje ili da bi se modificirala svojstva cementa. Mineralni dodaci dodaju se radi uštede energije, koja se troši na pečenje portland - cementnog klinkera. To mogu biti pucolani ili granulirane zgure visokih peći koji aktivno sudjeluju u procesu hidratacije cementa.

- **Granulirana zgura ili troska** je otpadni produkt iz proizvodnje sirovog željeza. Sadrži iste okside kao i portland - cementni klinker, ali u drugačijim i vrlo varijabilnim omjerima. Nakon taljenja u visokoj peći na temperaturi od 1400°C, mora se naglo ohladiti u vodi, pri čemu ekspandira u pjenaste granule i zadrži staklastu strukturu. Kemijski sastav zgure može varirati u širim granicama (Tablica 1)

**Tablica 1.** Kemijski sastav zgure

Oksidi	%
CaO	30 - 50
SiO <sub>2</sub>	30 - 40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 20
MgO	2 - 7
Fe	

- **Pucolani** su silikatni i alumosilikatni materijali, koji nemaju latentna hidraulična svojstva, ali kemijski reagiraju s vapnom te nastaju spojevi, koji imaju cementirajuća, hidraulična svojstva. To svojstvo naziva se pucolanska aktivnost. Tipični materijali koji imaju pucolansku aktivnost su vulkanski pepeo, opal, termoelektrana, koje kao gorivo koriste ugljen. Najkvalitetniji pucolan, s najvećom pucolanskom aktivnošću je silikatna prašina, otpadni materijal iz proizvodnje silicija i ferosilicija. Pucolanska aktivnost nabrojanih materijala je to veća što je veći sadržaj amorfnih formi SiO<sub>2</sub>.<sup>5</sup>



## 2.2. PORTLAND CEMENT

Silikatni ili portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se uopće proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Njegova godišnja proizvodnja u svijetu iznosi preko 1.5 milijardi tona (već 90-tih godina 20. stoljeća) čime ga se svrstava u najvažnije proizvode suvremene tehnološke struke. Kada je prvi put proizveden (pečen je kod nižih temperatura od temperature sinteriranja) dobio je ime Portland cement koje nosi i dan danas, (1824., u Leeds-u, J. Aspidin) jer je zbog svojih svojstava i produkta, cementnog kamena, sličio kamenu iz Portlanda, (mjesto s poznatim kamenolom u Engleskoj). Prvi pravi portland cement proizveden je tek 1844., (I. C. Johnson), pečenjem kod temperature sinteriranja. U osnovi, portland cement kojeg je ispravnije nazivati silikatnim cementom dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine kod temperature sinteriranja, a koja iznosi oko 1350 - 1450°C. Tako "pečeni" proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna,  $\text{CaO}_{sl}$ , melje zajedno s određenim iznosom 2 - 4 % mas. prirodnog gipsa ili sadre,  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , što tek tada predstavlja konačni proizvod, silikatni, tj. portland cement ili jednostavno, cement.<sup>6</sup>

Portland cement je fino hidratno vezivo koje se proizvodi od portland cementnog klinkera uz dodatak sadre radi reguliranja vremena vezanja i pomoćnih sredstva za mljevenje. Osnovne sirovine za dobivanje portland cementa su vapnenac i glina koje se mješaju u omjeru 3:1. Osnovni kemijski spojevi koje čine klinker su kalcijevi silikati, kalcijevi aluminati i kalcijevi aluminoferiti dok se kao prateći sastojci javljaju MgO, K<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, FeO i SO<sub>3</sub>.<sup>7</sup>

**Tablica 2.** Prosječni kemijski sastav portland - cementnog klinkera

Sastojak	w,(mas.%)	Sastojak	w,(mas.%)
SiO <sub>2</sub>	16 - 26	CaO	58 - 67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 8	MgO	1 - 5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 - 5	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0 - 1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 3	SO <sub>3</sub>	0.1 - 2.5
TiO <sub>2</sub>	0 - 0.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 1.5
Gubitak žarenjem			0 - 0.5

Iz kemijskog sastava ovih minerala (Tablica 2) vidljivo je koji su oksidi najzastupljeniji u klinkeru, kalcijev oksid (CaO), silicijev dioksid (SiO<sub>2</sub>), aluminijev oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i željezni oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Važno je napomenuti da ovi oksidi u klinkeru ne postoje kao slobodni oksidi, već međusobnim spajanjem tvore gore navedene minerale, iako u cementu može postojati mali udio slobodnog kalcijevog oksida (živo vapno - CaO). Notacija u obliku oksida koristi se jer kemijska analiza kao rezultat daje sadržaj pojedinih oksida, pa je tako moguće udjelom oksida izraziti i sastav, odnosno vrstu cementa.<sup>2</sup> Četiri najzastupljenija minerala u klinkeru su alit, belit, aluminat i ferit.

- **Alit ili Trikalcij - silikat, 3 CaO × SiO<sub>2</sub> ili C<sub>3</sub>S**

Alit (tj. C<sub>3</sub>S 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. Dok čisti C<sub>3</sub>S mineral kristalizira heksagonski, alit je triklinski odnosno monoklinski, što je ovisno o količini uklopljenog Al ili Mg koje u sebi sadrži alit kao C<sub>3</sub>S. Pokazuje osrednju obradljivost, a pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g. C<sub>3</sub>S se formira reakcijom C<sub>2</sub>S i CaO na temperaturama višim od 1250°C jer na temperaturama nižim od 1250°C dolazi do raspada C<sub>3</sub>S na C<sub>2</sub>S i CaO. U industrijskome klinkeru nema "čistog" C<sub>3</sub>S-a, već klinker obično sadrži samo dvije visokotemperaturne modifikacije, koje su stabilizirane ugradnjom stranih iona. Ugradnja Al i Mg stabilizira monoklinske polimorfe (i formira nove), a to se i događa u industrijskoj proizvodnji. Alkalije otežavaju stvaranje alita uz znatne promjene njegove strukture. Suprotno pak tome, Mg stabilizira stukturu C<sub>3</sub>S, čak i ako je formiran C<sub>3</sub>S s Na<sub>2</sub>O kao "onečišćenjem", MgO će tu strukturu stabilizirati odnosno otežati njen raspad. Otprilike 2 % mas. MgO mogu se ugraditi u strukturu C<sub>3</sub>S. "Onečišćenja" izomorfnom zamjenom u strukturi C<sub>3</sub>S daju određene defekte u kristalnoj rešetki što se odražava i na hidrauličnu aktivnost alita.

- **Belit ili Dikalcij - silikat, 2 CaO × SiO<sub>2</sub> ili C<sub>2</sub>S**

Belit je uglavnom β-modifikacija C<sub>2</sub>S-a. Prilikom pečenja klinkera na temperaturi sinteriranja iznad otprilike 1420°C nastaje alfa-C<sub>2</sub>S, ispod 1420°C nastaje pak alfa'-C<sub>2</sub>S. U polimorfiji belita poznato je pet oblika: alfa-modifikacija, alfa'L-modifikacija, alfa'H-modifikacija, β- modifikacija i γ-modifikacija. Pojedine polimorfne modifikacije C<sub>2</sub>S mogu se

stabilizirati ugradnjom različitih "minor" elemenata (do 4 % mas.) i neke od njih imaju značajna hidraulična svojstva u normalnim ili hidrotermalnim uvjetima. Minor elementi kao što su Mg, Al ili K, nalaze se u sirovini za proizvodnju portland - cementnog klinkera, te stabiliziraju  $\beta$  - formu koja se i zbog nagla hlađenja klinkera u tijeku proizvodnje, pojavljuje i kao najčešća modifikacija u cementu. Belitna ili  $\beta$ -C<sub>2</sub>S pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od paste C<sub>3</sub>S ili alita, ali nakon dugog vremena reakcije njihove konačne čvrstoće su približno jednake.  $\beta$ -C<sub>2</sub>S čine okrugli kristali s grubim lamelama, koje se javljaju u dva ili više pravaca ili stvaraju sraslace. C<sub>2</sub>S daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Niske je topline hidratacije, koja iznosi oko 251 J/g.

- **Aluminatna faza ili Trikalcij - aluminat, 3 CaO × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili C<sub>3</sub>A**

Za razliku od C<sub>3</sub>S-a i C<sub>2</sub>S-a, "čisti" trikalcij - aluminat, C<sub>3</sub>A, nema polimorfnih modifikacija. U velikom temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacije nastaju ugradnjom "minor elemenata". Trikalcij aluminat vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidraulične karakteristike. Aluminatna faza ili C<sub>3</sub>A, javlja se u obliku prizmatičnih kristala i to u međuprostornoj masi, s oblikom i veličinom kristala koja je ovisna o uvjetima i brzini hlađenja klinkera. U normalno hlađenom klinkeru, to su fina zrnca, a u sporo hlađenom klinkeru veliki kristali okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita, C<sub>3</sub>S i belita,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. C<sub>3</sub>A daje početnu čvrstoću cementnom vezivu i to u prvom danu hidratacije. S vodom burno reagira i oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Dodatak sadre ili gipsa usporava njegovu burnu reakciju. Sa sulfatima stvara etringit, C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub>. Pokazuje veliko skupljanje pri hidrataciji i u većim iznosima u cementu ima negativno djelovanje, zbog čega se njegov sadržaj u cementu limitira na iznos manji od 10 % mas.

- **Alumo - feritna faza ili Tetralcij - aluminat - ferit, 4 CaO × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ili C<sub>4</sub>AF**

Pod alumo - feritnom fazom podrazumijeva se čvrsta ili kruta otopina sastava C<sub>2</sub>A<sub>x</sub>F<sub>1-x</sub> u kojoj x može varirati od 0 do 0.7, odnosno to je čvrsta otopina C<sub>2</sub>F - C<sub>2</sub>A sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo - feritna faza uvijek kristalizira rombski, kod nekih određenih x-vrijednosti nastaju znatnije strukturne promjene, što upućuje na činjenicu da se može

očekivati da su neki sastavi stabilniji i da se kod određenih stehiometrijskih odnosa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  stvaraju definirane strukture, a ne čvrste ili krute otopine. Takva se promjena događa kod  $x = 0.33$ , što odgovara alumo-feritnoj fazi  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ . Stabilne se strukture mogu očekivati i za sastave  $\text{C}_4\text{AF}$  ( $x = 0.5$ ) i  $\text{C}_6\text{AF}_2$  ( $x = 0.66$ ). Alumo - feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor" elemenata najčešće ima sastav između  $\text{C}_4\text{AF}$  i  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ , ali sastav može biti i bitno drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje portland - cementnog klinkera. Tetrakalcij alumoferit neznatno utječe na porast čvrstoće cementa. Feritna faza ili  $\text{C}_4\text{AF}$ , javlja se kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera, ona je nepravilnog oblika. Kristalizira posljednja od klinker minerala, njen oblik određuju ostali minerali i faze koji su već iskristalizirali. Kristalizirana je prizmatičnog oblika, tali se kod  $1410^\circ\text{C}$  i u sebi otapa  $\text{C}_3\text{A}$  i  $\text{C}_2\text{F}$ . S vodom brzo reagira, ali ne tako kao  $\text{C}_3\text{A}$  faza, pri čemu oslobađa  $419 \text{ J/g}$ .<sup>6</sup>

### 2.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Odmah nakon što se zamiješaju cement i voda počinje proces hidratacije, tj. molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i na taj način omogućavaju njihovo bolje sređivanje u novo nastale gel i kristalne strukture. Tim procesom silikati i aluminati formiraju produkte hidratacije ili hidrate, a zamiješana, plastična cementna pasta prelazi postepeno u očvrslu, hidratiziranu cementnu pastu.

Kemijske i fizikalno - kemijske transformacije koje se javljaju pri hidrataciji spojeva cementa već se niz godina intenzivno ispituju s ciljem postavljanja teorija o procesu vezanja i očvršćivanja cementa. Prvu teoriju hidratacije cementa postavio je krajem 19. stoljeća (1887. godine) La Chatelier, koji je proces hidratacije cementa pripisao kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz njihove prezasićene otopine, a tvrdoću i čvrstoću cementne paste postojanju adhezijskih sila među kristalčićima tih hidratiziranih cementnih faza.

Druga teorija procesa hidratacije naziva se Michaelisova hipoteza, a govori o postojanju takvih koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Djelovanjem vode na cement razvijaju se prema Michaelisu dva tipa kemijske reakcije, prvi tip uključuje otapanje nehidratiziranih konstituenata portland cementa i taloženje različitih produkata iz nastale

otopine, dok se proces očvršćivanja pripisuje drugom tipu reakcije koja se odvija kad otopina kalcijevog hidroksida počinje dijelovati na kalcijem osiromašene silikate, uslijed čega se stvaraju teško topljivi gelasti hidratacijski produkti koji pune pore cementne paste. U daljnjoj fazi reakcije unutrašnjost nehidratiziranog cementa izvlači vodu iz mekog i vlažnog gela te se tako, sušenjem, stvara čvrsta masa koja je nosioc svojstava očvrsnule paste.<sup>8</sup>

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

Zbog toga što je cement tako složeni kompozit i proces njegove hidratacije tako kompliciran, pokušava se njegova hidratacija pojednostavljeno interpretirati razlučivanjem hidratacije pojedinačnih konstituenata cementnog klinkera, jer oni čine glavninu mase samog cementa. Tako se hidratacijom glavnih minerala cementnog klinkera zaključuje o procesima i mehanizmima te kinetici reakcija koje za posljedicu imaju fenomen vezivanja i očvršćivanja cementa kao mineralnog veziva. Klinker minerali od kojih se sastoji silikatni cement su bezvodni spojevi ili anhidridi. Oni se u dodiru s vodom kao reagensom prvo hidroliziraju, pri čemu se razara njihova kristalna rešetka, a ioni prelaze u otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida.<sup>8</sup>

Sve teorije o mehanizmu hidratacije bile su tijekom godina proširivane i vrlo često kombinirane kako bi se što točnije interpretirao proces vezanja i stvrdnjavanja cementne paste.

### **2.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata, C<sub>3</sub>S**

Kao što je već prije istaknuto, trikalcijev silikat odnosno alit, glavni je konstituent svih vrsta portland cementa, a njegov udio najčešće prelazi preko 50 % mase svih konstituenata te zajedno s dikalcij silikatom, tj. belitom, čini oko 75 - 80 % mase aktivne mineralne komponente u portland cementu. U dodiru s vodom počinje proces hidratacije C<sub>3</sub>S, uz pojednostavljenije stehiometrijskih odnosa, koji se može opisati izrazom:





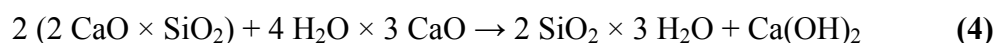
$$\Delta H = -111,4 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

To je egzotermni proces u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid (CH), znan kao portlandit te formira slabo kristalično, gotovo amorfni produkt koji je u jednadžbi predstavljen formulom  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$  ( $3 \text{ CaO} \times 2 \text{ SiO}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) i koji se u kemiji cementa uobičajeno naziva C-S-H produktom. U simbolu C-S-H crticama se želi istaknuti da međusobni odnosi komponenata u tom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt posjeduje slojevit i dvodimenzionalnu strukturu. Zbog strukovnih karakteristika i velike specifične površine koja mu pripada, C-S-H tvori kontinuiranu rigidnu matricu u pastama pa je glavni nosioc razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu. Nastajanje C-S-H faza pri hidrataciji  $\text{C}_3\text{S}$  tumači se na osnovi istraživanja ravnoteže faza u sustavu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , koji se odnosi na stanje u suspenzijama. Već u ranim fazama proučavanja hidratacije cementa posvećeno je mnogo pažnje ispitivanju trokomponentnog sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , jer obrada tog sistema daje informacije o uvjetima nastajanja i svojstvima kalcijevih silikat - hidrata, najvažnijih konstituenata hidratiziranog cementa.

Napredovanje hidratacije uključuje niz procesa čija je kinetika kompleksna. U ranoj fazi ti se procesi mogu slijediti na tradicionalan način, praćenjem razvoja topline. Stupanj hidratacije ili proreagiranoosti  $\text{C}_3\text{S}$  obično se izražava masenom frakcijom ( $\alpha$ )  $\text{C}_3\text{S}$  koji je izreagirao u reakciji s vodom. U praksi je teško postići adekvatnu preciznost kod takvih metoda, a rezultati su uvjetovani i načinom na koji je uzorak pripreman za analizu, posebno načinom na koji je sušen.

### 2.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata, $\text{C}_2\text{S}$

Hidratacija  $\text{C}_2\text{S}$  može se opisati:



$$\Delta H = - 43 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Reakcija je egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom  $C_3S$ . Produkti reakcije istovrsni su produktima reakcije  $C_3S$  - voda, samo što se reakcija  $C_2S$  s vodom odvija 10 do 30 puta polaganije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Usporedbom jednadžbi reakcija za hidrataciju  $C_3S$  i  $C_2S$  kako su iznesene u ovom poglavlju, može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije  $C_2S$  razmjerno veći udio C-S-H produkta (relativni maseni omjeri C-S-H prema CH kod  $C_3S$ -a su 62 % prema 38 %, a kod  $C_2S$  su 83 % prema 17 %). Takvi odnosi mogu biti vrlo bitni za inženjerska svojstva očvrstnalog cementa. Polazeći od takvih odnosa C-S-H i CH, može se očekivati da konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita bude viša od alitnih. Razvijena toplina, koja je manja kod hidratacije  $C_2S$  nego  $C_3S$ , također može biti preferirana kod određenih cementnih kompozita.<sup>8</sup>

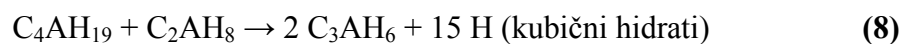
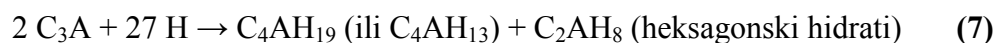
Općenito je prihvaćeno gledište da se rast, morfologija i sastav C-S-H produkta dobivenog, pri normalnim uvjetima, iz  $C_2S$  ne razlikuje bitno od C-S-H produkta formiranog hidratacijom  $C_3S$ . Ono što je bitno različito jest utjecaj polimorfnosti  $C_2S$  na brzinu hidratacije. Dok se polimorfni oblici alita međusobno praktički ne razlikuju po aktivnosti u reakciji s vodom, među polimorfnim modifikacijama  $C_2S$  postoje velike razlike u hidrauličkoj aktivnosti. Kod sobne temperature,  $\gamma$ - $C_2S$  stabilna je forma, ali je ona praktički bez hidrauličke aktivnosti. Drugi oblici nestabilni su kod sobne temperature i moraju biti stabilizirani sa stranim oksidima, a tijekom vremena mijenjaju se prema općoj formuli  $C_xS_yH_z$  (C-S-H hidrat), pri čemu koeficijenti ovise temperaturi, vlazi i utjecajima primjesa.

### 2.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata, $C_3A$

Između minerala prisutnih u portland cementu, trikalcij aluminat,  $C_3A$ , najaktivniji je u dodiru s vodom. U ukupnome procesu hidratacije cementa hidratacija  $C_3A$  važan je korak, jer znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježega cementnog kompozita i na njegovo rano očvršćivanje. Kao i kod drugih minerala klinkera, reakcija  $C_3A$  s vodom ovisi o više faktora kao što su postupak pripreme, temperatura, postupak miješanja, veličina uzorka koji hidratizira, dodaci i drugo. Poseban utjecaj imaju supstancije koje mogu reagirati s  $C_3A$ . Stoga je poznavanje uloge tih različitih faktora esencijalno za interpretaciju i eventualno modeliranje hidratacije cementa. U normalnom portland cementu hidratacija  $C_3A$  uvijek se odvija u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija  $C_3A$  - voda može teći i bez prisutnosti navedenog spoja.

### ▪ Hidratacija C<sub>3</sub>A bez prisutnosti gipsa

Kemijska reakcija čiste faze trikalcij aluminata i vode može se opisati:



Uz relativnu vlažnost manju od 88 % formirani C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> hidrat gubi dio međuslojne vode i može prijeći u C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. Transformacija heksagonskih hidrata u kubične ovisi o uvjetima reakcije, a može se ubrzati dodavanjem nukleacijskih jezgara C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> te povišenjem temperature. Konverzijom u C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> hidrate povećava se poroznost i narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, a to snižava njegovu čvrstoću. Kod hidratacije iznad 80°C formiraju se izravno kubični hidrati koji daju veliku čvrstoću matriksu, a pri izravnom formiranju kubičnih hidrata ti se negativni utjecaji izbjegavaju. Pri hidrataciji trikalcijevog aluminata u pasti, razvijanje topline u početku hidratacije tako je veliko, da se reakcijska smjesa sasvim isuši. Ponovnim dodavanjem vode nastaje hidratacijski produkt koji je u samom početku vjerojatno amorfan, ali u kojem postepeno rastu heksagonske pločice i iglice. Kompletna hidratacija u takvoj masi teško se postiže zbog stvaranja "zaštitnog" sloja hidratacijskog produkta koji okružuje nehidratizirani materijal.<sup>8</sup>

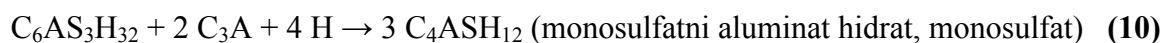
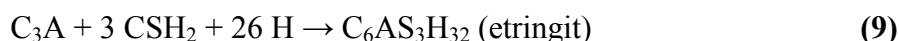
Nakon prvog dodira C<sub>3</sub>A i vode nastupa vrlo brzi proces nakon kojeg slijedi period polagane reakcije. Općenito se vjeruje da takav tijek uvjetuju inicijalni produkti i heksagonski hidrati, koji formiraju zaštitnu barijeru na površini zrnaca C<sub>3</sub>A. Konverzija tih hidrata u kubične hidrate razara barijeru i hidratacija se ponovno nastavlja velikom brzinom, a praćena je razvijanjem velike količine topline. Organske ili anorganske supstancije, koje stabiliziraju heksagonske hidrate, u odnosu na kubične, djeluju kao usporivači, a supstance koje pospješuju konverziju heksagonskih u kubične hidrate, kao ubrzivači hidratacije C<sub>3</sub>A. Proces hidratizacije se može modificirati postupkom pripreme C<sub>3</sub>A kojim se utječe i na kemijske te strukturne karakteristike.

### ▪ Hidratacija C<sub>3</sub>A uz prisutnost gipsa

Nagla reakcija C<sub>3</sub>A - voda bila bi nepovoljna za većinu namjena cementa, zato se brzina te reakcije usporava, a hidratacija C<sub>3</sub>A uz prisutnost gipsa postaje vrlo bitna za praksu. Usporavanje se uobičajeno osigurava dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera.



Reakcije hidratacije C<sub>3</sub>A uz prisutnost gipsa mogu se opisati sljedećim izrazima:



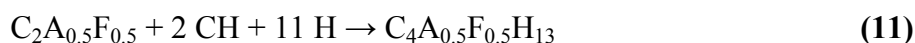
Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom C<sub>3</sub>A završen je nakon 10 do 15 minuta i potječe od formiranja etringita. Odgađanje početka drugog maksimuma uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfat i ovisi o količini raspoloživog kalcij sulfata. Uz više gipsa u sustavu formira se više etringita te on također duže ostaje stabilan. Ako nije prisutna dovoljna koncentracija sulfatnih iona u hidratizirajućem sustavu, moguće je da dođe do formiranja neke međufaze, kao prijelazne forme, već u tijeku prvih nekoliko minuta reakcije s vodom. Obujam tih promjena ovisi i o reaktivnosti C<sub>3</sub>A, te o topljivosti kalcij sulfata.

U sustavu C<sub>3</sub>A - CaSO<sub>4</sub> × ½H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O hemihidrat se brzo konvertira u gips i formiranje etringita može se utvrditi već nakon 10 minuta, a obje su reakcije ovisne o temperaturi. Etringit ostaje u pasti trikalcijevog aluminata sve dok sav gips nije reakcijom utrošen. Prisutnost alkalija u otopini pospješuje formiranje heksagonskih aluminat hidrata i monosulfata.

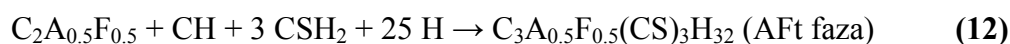
#### 2.3.4. Hidratacija tetrakalcijevog aluminat ferita, C<sub>4</sub>AF

Među glavnim konstituentima portland cementnog klinkera alumoferitna faza je najmanje istraživana. Najčešći reprezentant te faze jest C<sub>4</sub>AF koji se u hidrataciji ponaša analogno trikalcij aluminatu, s tom razlikom što je reaktivnost C<sub>4</sub>AF znatno manja. Istaknimo da su istraživanja sustava otežana zbog nestabilnosti čistih hidrata koji sadrže željezo, dok takvi problemi ne postoje kod kalcijevih aluminat - hidrata.

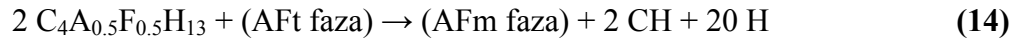
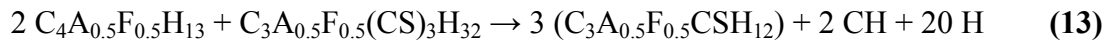
Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati izrazom:



U prisutnosti vapna, CH, CSH<sub>2</sub> i gipsa, hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C<sub>3</sub>A, a što prikazujemo izrazom:



Kada se sav gips utroši, tada  $C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$  reagira s AFt fazom stvarajući monosulfatnu fazu prema reakciji:



Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, zbog čega mogu nastajati i pod vodom. To su uglavnom kalcijevi silikat - hidrati kao C-S-H faze, te kalcij hidroksid ( $Ca(OH)_2$  ili CH), koji nastaju iz kalcijevih silikata  $C_3S$  i  $C_2S$ . Hidratacijom aluminatne faze ( $C_3A$ ) i feritne faze ( $C_4AF$ ), nastaju kalcij aluminat - hidrati,  $C_4AH_{13}$  i  $C_2AH_8$ , odnosno kalcij aluminat - feriti,  $C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$ , koji zbog prisutnosti gipsa, tj. sulfata stvaraju kalcij-sulfoaluminat-hidrate, kao AFt ili AFm faze. Već nakon nekoliko sati hidratacije može se potvrditi i vidjeti kako se oko svake čestice cementa stvara C-S-H gel, dok kalcij hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H i CH, kao produkti kristalizacije, stalno rastu i popunjavaju prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva.

Nakon pet minuta hidratacije feritne faze u cementu, mogu se vidjeti heksagonske pločice hidratacijskog produkta. Nakon 24 sata pločice se smanjuju, dok nakon 4 mjeseca nestaju, a umjesto njih se javljaju kubične formacije. Uz prisutnost gipsa hidratacijom feritne faze, analogno kao kod  $C_3A$ , najprije se formira etringitna faza koja se, nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat. U prisutnosti kalcijevog hidroksida usporava se hidratacija  $C_4AF$ , a heksagonske pločice koje nastaju u ranoj fazi mnogo su tanje i manje. One se s vremenom povećavaju i s obzirom na kristalni sastav ostaju nepromijenjene u pasti čak i do osam tjedana.<sup>8</sup>

## 2.4. GIPS

Gips je mineral koji spada u skupinu sulfata, tj. soli sumporne kiseline koje su često zastupljene u Zemljinoj kori. Kemijski naziv gipsa je kalcij - sulfat dihidrat ( $CaSO_4 \times 2 H_2O$ ). Male je tvrdoće i čvrstoće, a gustoća mu je oko  $2,4 \text{ g/cm}^3$ . Primjena gipsa je raznolika, najčešće se koristi kalcinirani gips, odnosno poluhidrat ( $CaSO_4 \times \frac{1}{2} H_2O$ ) koji pomiješan s vodom služi kao vezivo u građevinarstvu, za proizvodnju gipsanih ploča i elemenata, za

izradu klupa itd. Mljeveni gips se koristi kao punilo u industriji papira, tekstila, gume, boja, zatim u poljoprivredi i zaštiti okoliša za tretiranje tla. Čisti i prozirni kristali gipsa imaju primjenu u proizvodnji optičke opreme. U proizvodnji cementa gips je aditiv koji služi kao regulator brzine vezanja cementa.

Ležišta gipsa redovito se pojavljuju uz ležišta anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), budući nastaju u sličnim uvjetima. Prema postanku razlikuju se tri tipa ležišta od kojih su najčešća sedimentna i infiltracijska, dok se metasomatska rijetko pojavljuju.

- Sedimentna ležišta nastaju porastom koncentracije kalcijevog sulfata otopljenog u morima i jezerima evaporacijom vode, pri čemu dolazi do izlučivanja i taloženja gipsa i anhidrita.
- Infiltracijska ležišta gipsa nastaju hidratacijom već nastalih naslaga anhidrita djelovanjem podzemnih voda, na dubinama do približno 1000 m. Također je moguć i prijelaz gipsa u anhidrit procesom dehidratacije, koji se odvija na dubinama većim od 1000 m zbog povišenih temperatura. Sedimentna i infiltracijska ležišta obično su permske starosti (542 - 251 milijuna godina), a nastaju u velikim sedimentnim bazenima zbog čega su ležišta gipsa najčešće vrlo masivna i prostrana, debljine i do više desetaka metara.
- Metasomatska ležišta nastaju djelovanjem voda obogaćenih sumpornom kiselinom na vapnenca, gdje sumporna kiselina obično potječe od pirita i pirhotina oksidiranih utjecajem površinskih i podzemnih voda.

Osim prirodnih nalazišta gipsa, danas se proizvode značajne količine sintetičkog gipsa, koji se zapravo pojavljuje kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa. U prvom redu to je odsumporavanje dimnih plinova termoelektrana pogonjenih ugljenom, gdje se pojavljuju najveće količine sintetičkog gipsa.

Za odsumporavanje dimnih plinova razvijeno je više različitih postupaka. Postoji mokri postupak upotrebom vapna, hidratiziranog vapna ili vapnenca kao apsorbenta za sumporne plinove ( $\text{SO}_x$ ), te suhi postupak upotrebom vapna ili hidratiziranog vapna kao apsorbenta. Kod suhog postupka dobiva se otpadna mješavina letećeg pepela nastalog izgaranjem ugljena i produkata odsumporavanja, tj. kalcijevog sulfata ( $\text{CaSO}_4$ ), kalcijevog sulfita ( $\text{CaSO}_3$ ), kalcijevog hidroksida ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) i gipsa. Iako se u ovom postupku javlja gips kao nusprodukt, ostale komponente ga čine nedovoljno čistim za dalju upotrebu. Mokri postupci, za razliku od suhog češće se primjenjuju, a daju nusprodukt visoke čistoće uz

sadržaj gipsa veći od 95 %, što je više nego u mnogim prirodnim eksploabilnim ležištima. Mokri postupci odsumporavanja baziraju se na apsorpciji  $\text{SO}_2$  u vodenoj suspenziji kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ), vapna ( $\text{CaO}$ ) ili hidratiziranog vapna ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Najveća primjena gipsa je u obliku kalcij - sulfat poluhidrata ( $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) ili tzv. štukaturni gips. U ovom obliku gips (poluhidrat) ima svojstvo da lako prima molekule vode u kristalnu rešetku i stoga vrlo brzo očvrsne, tj. prijeđe u dihidrat ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Ovo svojstvo omogućuje njegovu primjenu kao vezivo u građevinarstvu (električarski gips...), za proizvodnju gipsanih ploča i elemenata, za izradu kalupa itd. Iako na tržištu postoje različite vrste gipsa (građevinski gips, modelarski gips, štukaturni, zubarski, alabaster, električarski gips itd.) gotovo uvijek se radi o gipsu poluhidratu koji se razlikuje u određenim svojstvima specifičnim za neku primjenu. Izuzetak je estrih gips koji se proizvodi istim postupkom ali na višim temperaturama, te se sastoji od anhidrita i vapna. Neka od važnijih svojstava prema kojima se razlikuju vrste gipsa su vrijeme vezivanja, čvrstoća na tlak i savijanje, finoća mljevenja (granulometrija), ekspanzija pri vezivanju, omjer gips/voda, boja itd. Način postizanja određenih svojstava leži u primjenjenom postupku proizvodnje (kalcinacije), kakvoći sirovine, te dodacima gipsu kojima se reguliraju svojstva.<sup>2</sup>

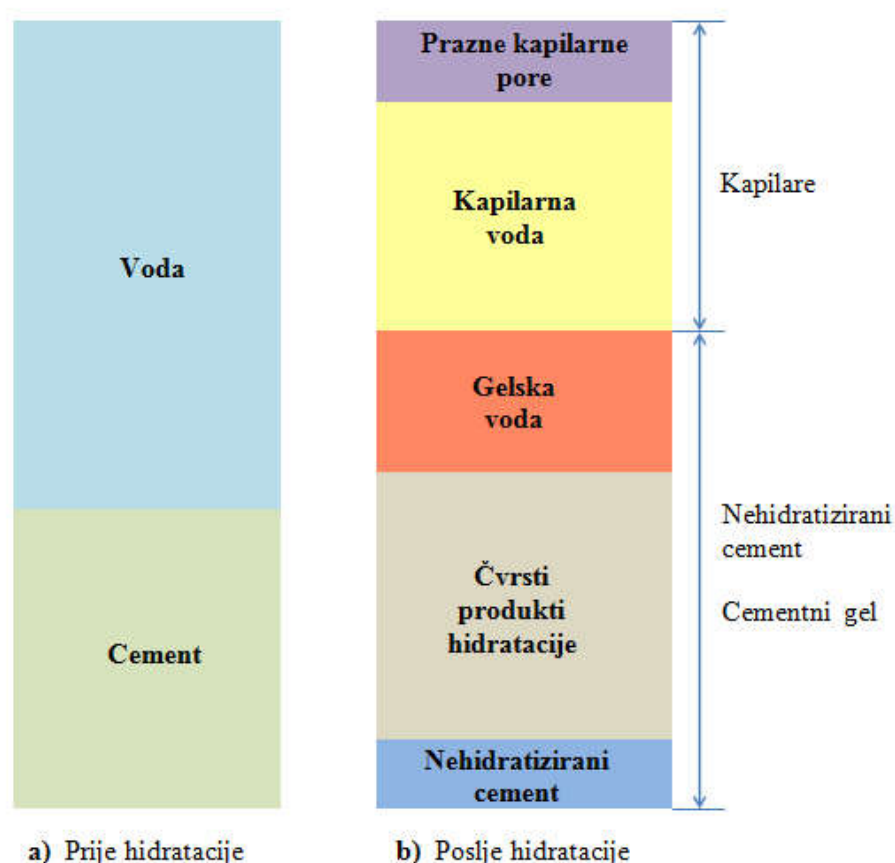
## 2.5. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU

Sistem cement/voda u kojem se odvija reakcija hidratacije sastoji se od velikog broja anhidrida, velikog broja nehidratiziranih spojeva i vodene otopine bogate raznim ionima. Voda potrebna za hidrataciju javlja se u produktima hidratacije u tri oblika<sup>9</sup>:

- **vezana voda** - predstavlja vodu ugrađenu u kristalnu rešetku produkata hidratacije, a naziva se još i neisparljiva voda ( $105^\circ\text{C}$ ). U potpuno hidratiziranom cementu ona predstavlja oko 23 % ukupne mase suhog cementa.
- **gelska voda** - smještena u mikroporama između produkata hidratacije. Hidratizirani cement ili cementni gel sadrži čvrste produkte hidratacije i vodu koja je fizički adsorbirana na površinu produkata hidratacije zbog njihove koloidne prirode i velike specifične površine (Slika 5). Volumen gelske vode je oko 28 % volumena cementnog gela. Zbog relativno malog radijusa pora (oko 2 nm) pokretljivost adsorbirane vode u gelskim porama je veoma mala. Tijekom hidratacije nastaje gel iste površine odnosno

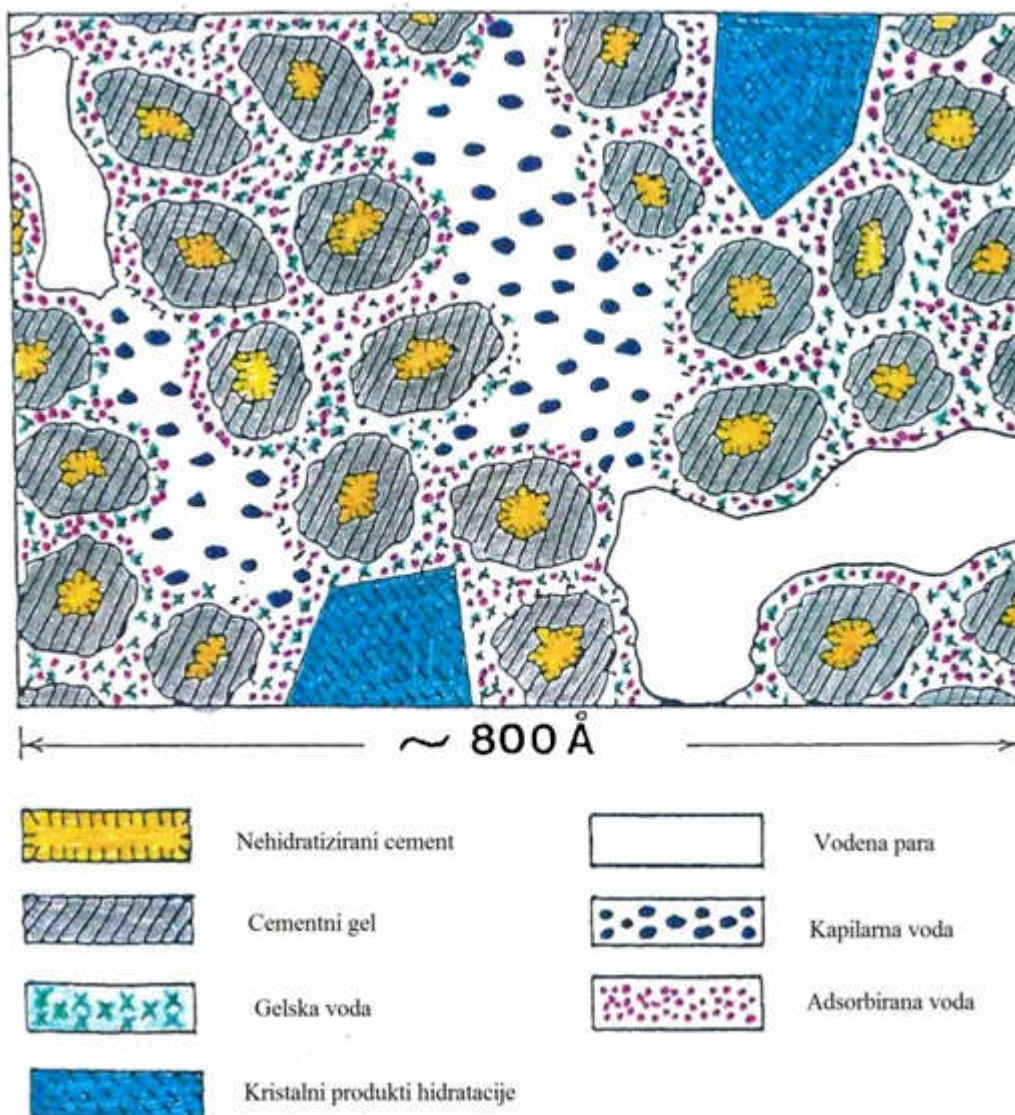
formiraju se čestice iste veličine, što znači da se čestice već nastalog gela tijekom vremena ne povećavaju. Količina nastalog gela ne ovisi o vodocementnom faktoru i napredovanju reakcije hidratacije. Ukupni volumen gela raste s hidratacijom pa tako raste i volume gelskih pora. Porast volumena gelskih pora tijekom vremena nema utjecaja na poroznost materijala, ali volumen kapilarnih pora opada s napredovanjem hidratacije.

- **kapilarna voda** - voda sadržana u kapilarnim porama. Kapilarne pore predstavljaju onaj dio ukupnog volumena koji nije ispunjen produktima hidratacije u bilo kojem stadiju hidratacije. Ovisno o količini prisutne vode kapilarne pore mogu biti ispunjene odnosno neispunjene vodom. Kapilarne pore zauzimaju oko 18.5 % volumena suhog cementa. Mogu biti reda veličine 0.005 - 0.05 nm, a u njima se nalazi slobodno isparljiva voda.



**Slika 4.** Prikaz volumnih odnosa sudionika reakcije hidratacije (prije i poslje)

Iz slike 4 vidljivo je da se tijekom hidratacije pored vode javlja i nehidratizirani cement i prazne kapilarne pore. Volumni odnosi svih sudionika reakcije hidratacije mijenjaju se napredovanjem reakcije s vremenom ovisno o vodocementnom faktoru i stupnju hidratacije.



**Slika 5.** Struktura očvrсле cementne paste

### 2.5.1. Kvaliteta vode

Kvaliteta vode koja se upotrebljava za sva ispitivanja je vrlo bitna, kako za pripremu uzoraka, tako i za njihovo njegovanje. Soli i druge nečistoće u vodi mogu znatno utjecati na vrijeme vezanja betona, bilo da spriječe ili smanje čvrstoću očvrsllog betona. U očvrslom betonu mogu izazvati koroziju betona i koroziju armature u njemu. Smatra se da je voda za piće dobra i za pripravu betona. Međutim, ako ta voda sadrži veću koncentraciju natrija ili kalija, postoji opasnost od alkalno agregatne reakcije u betonu.

Voda koja nije pitka može biti prikladna za pripremu betona. Najčešće je dovoljno da je pH između 6 i 8, te da nije slana (ne sadrži kloride). Manja kiselost vode nema veći utjecaj na svojstva betona, jer te kiseline neutraliziraju alkalni oksidi i velika količina vapna iz cementa, ali veći sadržaj humusnih kiselina može usporiti proces vezanja i smanjiti čvrstoću betona. Takve vode prije upotrebe treba detaljno ispitati i usporediti sa kriterijima za vodu za pripremu betona.

Vrlo često se diskutira o upotrebi morske vode za pripremu betona. Ona sadrži oko 3.5 % soli, od čega najviše natrijevog klorida, zatim magnezij klorida i magnezij sulfata. Takve soli ubrzavaju vezanje cementa i rani prirast čvrstoća, a rezultiraju nešto manjim konačnim čvrstoćama. Betoni koji su pripremljeni s vodom koja sadrži kloride su higroskopni i stalno vlažni, a na površini se izlučuju soli. Zato se tamo gdje je važan izgled betona, za pripremu betona ne može upotrijebiti morska voda. U slučaju armiranog betona ne smije se upotrijebiti morska voda, jer to povećava rizik od korozije armature u betonu.

Voda može biti najveći neprijatelj građevina. Ona ulazi u elemente kao građevinska vlaga, prodire direktno kroz pore, pukotine i fuge sa ili bez pritiska. Prodiranje vode u građevinu ili materijal mora se spriječiti izborom konstruktivnih detalja i izborom materijala. Za to je potrebno dobro poznavanje građevnih materijala, kao i mogućih procesa transporta vlage kroz njih. Ulazak vlage u materijal može biti posljedica kapilarne elevacije, difuzije i tečenja pod tlakom ili kondenzacije vodene pare. Vlaga izaziva oštećenja uslijed vlaženja i otapanja veziva, smrzavanja i korozije, a pogoršava toplinska izolacijska svojstva.<sup>10</sup>

## **2.6. BETON**

Beton je višekomponentni, polidisperzni, umjetni kameni građevinski materijal, sastavljen od pijeska i krupnog agregata, međusobno vezanih cementnim kamenom, nastalim hidratacijom i očvršćivanjem cementa kao veziva. Ujedno predstavlja najviše upotrebljivo gradivo, od mostova do zgrada, od hidrotehničkih i prometnih do industrijskih objekata. Prave ga i ugrađuju graditelji, dok većinu drugih gradiva primaju gotova na gradilište, dakle samo ugrađuju. Proces počinje dizajniranjem svojstva betona u projektnoj dokumentaciji, zatim, nakon provedenih ispitivanja projektira se njegov sastav, izvođači ga proizvode u centralnoj betonari ili na gradilištu, te ugrađuju i kontroliraju postignutu kakvoću. Danas kad beton kao

građevni materijal pokriva preko 70 % potreba građenja i primjenjuje se u najrazličitijim i sve složenijim i smjelim konstrukcijama, proizvodnja i primjena betona postaje visoka tehnologija i znanost, koja traži dobro poznavanje i strogu kontrolu svojstva komponenata i svih faza proizvodnje i primjene.<sup>5</sup>

Beton se priprema miješanjem većeg broja sastojaka, a to su: cement, voda, pijesak i zrna stijena. Pijesak i zrna stijena čine agregat ili granulat. Osim tih sastojaka često se upotrebljavaju aditivi, a u smjesi je uvijek prisutan i zrak. Svježe pomiješani cementni prah s vodom tvori cementnu pastu. Odmah nakon miješanja počinje kemijski vrlo složeni proces hidratacije, koji traje vrlo dugo. Tim procesom cementna pasta prelazi u cementni kamen, koji očvršćuje. Kemijsku reakciju prate određeni fizikalni procesi, pri čemu osobito važnu ulogu ima voda. Sastav betona obuhvaća različite kompozicije betona, jer postoji više tipova cementa, a k tome često puta oni sadrže kemijske aktivne dodatke: pucolane, zgure ili kemijski inertne dodatke (punila), koji fizikalno modificiraju svojstva betona. Danas se sve više uvrštavaju razni polimeri, vlakna i drugi dodaci, kojima se bitno mijenjaju osnovna svojstva betona npr. krhkost, skupljanje, velika volumna masa, vrlo visoke čvrstoće. U praksi se udio osnovnih sastojaka betona odabire tako, da se postignu zadovoljavajuća svojstva:

- svježeg betona u svim fazama obrade, od miješanja preko transporta do ugradbe,
- očvrstlog betona obzirom na čvrstoće i druge mehaničke karakteristike, te trajnost i deformabilnost,
- minimalni troškovi za prihvatljivu kakvoću.<sup>5</sup>

## **2.7. ADITIVI**

U cementnu pastu, mort ili beton se često dodaju tvari koje tijekom miješanja modificiraju njihova svojstva. Te tvari nazivaju se aditivi. Dodaju se obično u promilima ili postocima od udjela cementa u mješavini, jer vrlo efikasno kemijskim ili fizikalnim djelovanjem mijenjaju svojstva cementne paste. Njihova uporaba treba biti gospodarski opravdana uštedom skupljih konstituenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Često je njihova uporaba opravdavana time, što se ni na bilo koji način ne mogu postići tražena svojstva očvrstlog betona. Danas se više od 70 % betona proizvodi s aditivima. Neke najvažnije mogućnosti modifikacije svojstava betona su:



- usporiti ili ubrzati vrijeme početka vezanja cementa
- povećati obradljivosti betona bez povećanja količine vode, ili smanjenja vode uz istu obradljivost
- smanjiti ili spriječiti plastično skupljanje ili izazvati ekspanziju
- usporiti gubitak obradljivosti
- usporiti ili smanjiti razvoj topline hidratacije
- povećati čvrstoću
- smanjiti propusnosti betona
- spriječiti štetno djelovanje alkalija iz cementa na sastojke betona i dr.

Prema sastavu i načinu djelovanja na svojstva betona postoje tri glavne grupe tvari za aditive: površinski aktivne tvari, topljive kemikalije i praktično netopljivi minerali.

Prema normativima aditivi se dijele na:

- aerante
  - plastifikatore
  - superplastifikatore
  - usporivače vezanja
  - ubrzivače vezanja
  - ubrzivače očvršćivanja
  - dodatke za betoniranje pri niskim temperaturama i razne druge.<sup>11</sup>
- 
- **Aeranti** - površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost između vode, čestica cementa i čestica agregata. U tijeku miješanja betona zbivaju se dva glavna procesa: jedan je uvlačenje zraka vrtlogom koji se stvara miješanjem, a zatim se taj uvučeni zrak djelovanjem smičnih sila dispergira i razbija u sitne mjehuriće te drugi proces koji uključuje agregat koji djeluje kao tzv. „trodimenzionalno sito“ kojim se uvlače i zadržavaju zračni mjehurići među česticama agregata. Taj proces je bitan za raspodjelu zračnih mjehurića. Beton koji nema dodatka aeranta ima u sebi određeni sadržaj uvučenog zraka, tzv. „zarobljeni zrak“. Razlika je u tome što će dodatkom aeranta cementni kompozit sadržavati više zraka koji će biti dispergirani u sitne mjehuriće.

- **Plastifikatori** - dodaci koji imaju svojstvo smanjenja sadržaja vode nekog cementnog kompozita, a pri tome ne mijenjaju njegovu obradljivost ili poboljšavaju obradljivost, a ne mijenjaju sadržaj vode. Djelovanje plastifikatora se objašnjava smanjenjem površinske napetosti između vode, čestica cementa i čestica agregata koje se pri tom brže kvase, a dolazi i do potpune hidratacije.
- **Superplastifikatori** - dodaci koji omogućuju veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da se pri tom ne mijenja njezina obradljivost ili koji omogućuju veliko poboljšanje obradljivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u betonskoj mješavini ili koji istodobno izaziva oba učinka.
- **Usporivači vezanja** - dodaci za beton koji usporavaju brzinu vezanja cementa tj. produžuju prijelaz iz plastičnog u čvrsto stanje. Uz plastifikatore, usporivači pomažu pri betoniranju u vrućim klimatskim uvjetima.
- **Ubrzivači vezanja** - dodaci za beton koji se odlikuju svojstvom da ubrzavaju formiranje hidratacijskih produkata i time utječu na vrijeme vezanja i očvršćivanja betona. Aktivne supstance u ubrzivačima mogu se podijeliti na dvije glavne skupine: kloridne i bezkloridne aktivne supstance. Glavni predstavnici kloridne skupine su kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ), aluminijev klorid ( $\text{AlCl}_3$ ). Predstavnici bezkloridnih aktivnih supstanci su anorganski i organski spojevi kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, fluorosilikati, nitrati, nitriti, kalcij - tiosulfat, formijati i još neki drugi spojevi.

Aditivi se primjenjuju samo ako za to postoji tehnička i gospodarska opravdanost. Slično kao i za cimente, tako i za aditive obuhvaćene normama mora postojati test o kvaliteti.

## 2.8. MLAZNI BETON

Prskani beton je pneumatski izrađen mort definiran kao proces proizvodnje i ugradnje betona izravno na podlogu pomoću posebne opreme za nabacivanje uz uporabu komprimiranog zraka. Prskani beton ima više naziva kao što su gunit - beton, mlazni beton, špric beton i dr. U nekim područjima gunit - beton se koristio za označavanje prskanog betona

i mort mješavine sa sitnim agregatom, a "mlazni beton" s krupnim agregatom. Danas se preferira termin za sve „mlazni beton“, bez obzira na veličinu agregata. Počinje se više i značajnije primjenjivati izumom stroja za prskanje 1957. godine. Iako se njegova primjena u početku koristila uglavnom za izvedbu tunela, danas se ovakav beton zbog svih svojih prednosti koristi sve više i na drugim građevinskim pothvatima.

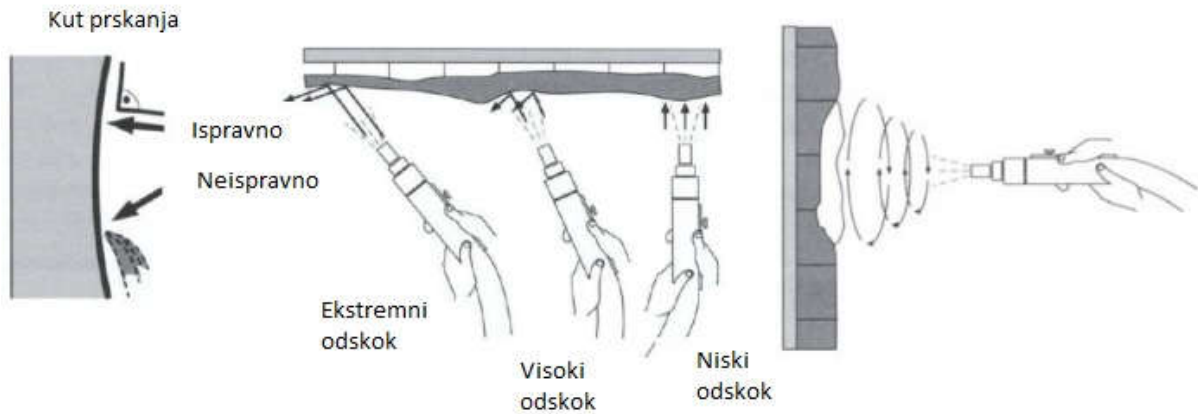
Mnoga od fizičkih svojstava mlaznog betona usporediva su ili bolja od svojstava običnog betona ili morta koji imaju isti sastav. Potreba za ugradnjom ovakvog betona u odnosu na klasični beton je ponajprije zbog praktičnosti, manjih troškova te brze ugradnje. Prednost mlaznog betona je uočljivija kada je cijena oplata visoka te kada je njena izvedba nepraktična. Također, ugradnja mlaznog betona moguća je i tamo gdje je težak pristup samoj radnoj površini, gdje je potrebno betoniranje u tankim slojevima ili promjenjivih debljina te gdje klasičnim lijevanjem nije moguće ugraditi beton. Mlaznim betonom također možemo popraviti oštećenu konstrukciju kao npr. ojačati stupove, grede i ploče. Izvrsna prionjivost mlaznog betona na druge materijale često je presudna kod projektiranja.<sup>12</sup>

Za utvrđivanje pojedinih osobina svježeg i očvrstlog mlaznog betona postoji niz različitih metoda koje su standardizirane i u kojima se precizno definira predmet standarda, područje primjene, uzimanje uzorka, potrebna oprema za ispitivanje, postupak ispitivanja te ocjena rezultata dobivenih ispitivanjem. Uobičajeni zahtjevi za posebna svojstva očvrstlog betona su: vodonepropusnost, otpornost prema djelovanju mraza, otpornost na vanjske utjecaje, te otpornost prema djelovanju soli. Potrebne karakteristike svježeg mlaznog betona su: fluidnost, viskoznost te odsustvo segregacije. Ovakav beton mora ujedno zadržati sve nabrojane osobine u trenutku ugradnje, u granicama tolerancije, koje omogućuju ugradljivost, samozbijanje, homogeni raspored sastojaka betona u matrici. Za očvršćavanje mlaznog betona u prvih nekoliko sati i dana definiraju se pritisne i zatezne čvrstoće. Obzirom da se radi o osobinama betona koje nisu prisutne u uobičajenim betonima, nameće se potreba da se na adekvatan (univerzalan) način definiraju pojedina svojstva kao i načini i metode njihovog ispitivanja.<sup>7</sup>

### **2.8.1. Područja primjene**

Izbor mlaznog betona za određenu primjenu trebao bi se temeljiti na znanju, iskustvu i detaljnim studijama svojstava materijala. Uspješna ugradnja mlaznog betona ovisi o pravilnom planiranju i nadzoru te o vještinama i kontinuiranoj pozornosti voditelja gradilišta

na kojem se primjenjuje mlazni beton. Nepravilna primjena mlaznog betona može stvoriti uvjete mnogo gore od netretiranog stanja te je iz tog razloga vrlo važno na to obratiti pozornost. Slika 6 pokazuje kako ispravno ugraditi mlazni beton.



**Slika 6.** Pravila ispravnog prskanja mlaznog betona

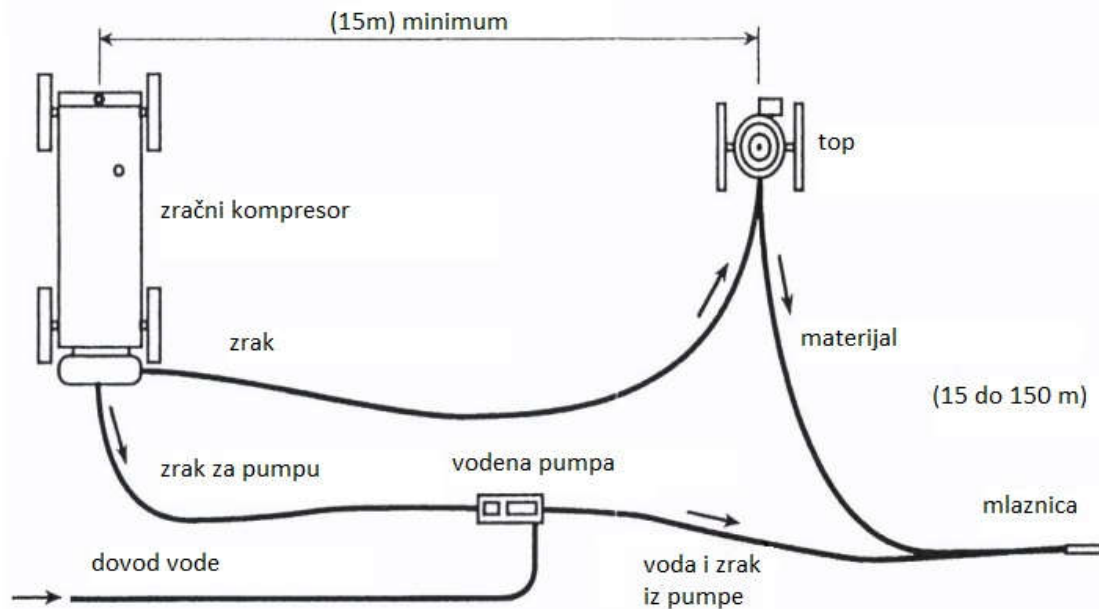
Mlazni beton najčešće se primjenjuje za izradu:

- podzemnih građevina i tunela
- zaštita pokosa
- novih konstrukcija
- razni popravci: mostova, zgrada, luka, površinskih priljeva na branama

Dva su osnovna postupka izrade mlaznog betona:

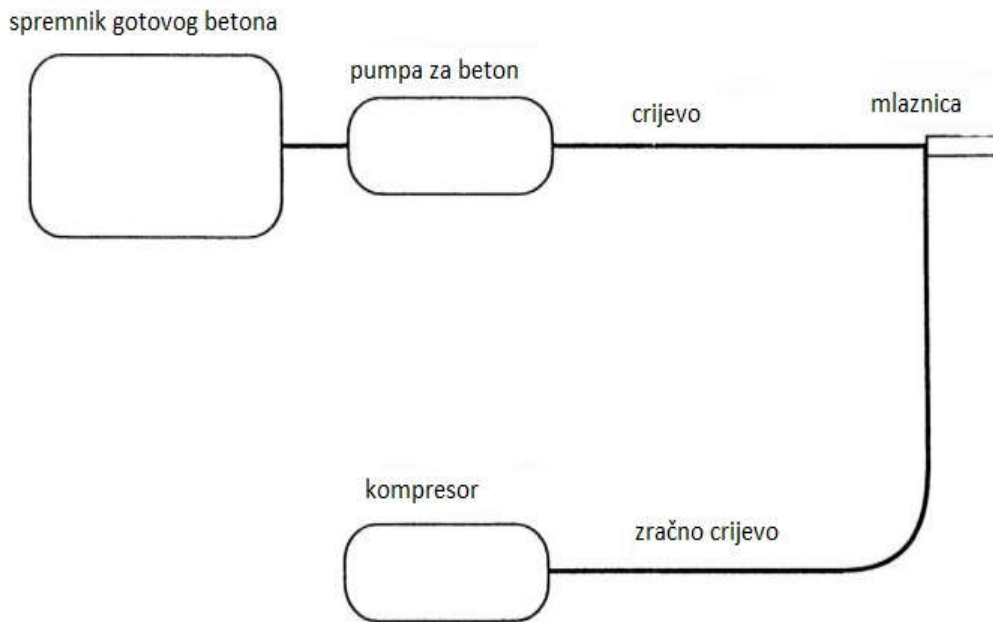
- **Suhi postupak** - je tradicionalna metoda primjene mlaznog betona poznata širom svijeta. Izvodi se tako da se mješavina agregata i cementa ubacuje u miješalicu odakle se komprimiranim zrakom transportira kroz gumeno crijevo do mlaznice za nabacivanje. Suhoj mješavini dodaju se praškasti ili tekući dodaci za ubrzivanje vezivanja. Praškasti se dodaci doziraju i umiješavaju neposredno prije ulaza suhe mješavine u stroj za ugradnju mlaznog betona. Tekući ubrzivač isporučuje se s posebnom dozirnom pumpom i dodaje suhoj mješavini na mlaznici ili blizu nje. Voda se posebnim crijevom dovodi neposredno prije mlaznice gdje se dodaje suhoj smjesi nakon čega se tanki mlaz mlaznog betona usmjerava prema površini koja se zaštićuje.

Uobičajeni vodocementni faktor kod suhog postupka je od 0.35 do 0.5. Suhi je postupak pogodan kada treba zaštititi manje površine, a zahtijeva se visoka početna čvrstoća. Prednost ovog postupka u odnosu na mokri je u neograničenom vremenu skladištenja suhog izmiješanog materijala te stvaranju manje količine otpada tijekom rada. Mane su mu veliki odskok, stvaranje prašine pri radu te veći troškovi izvedbe.<sup>13</sup>



**Slika 7.** Raspored postrojenja kod suhog postupka

- **Mokri postupak** - beton spravljen u tvornici betona ubacuje se u uređaj, a zatim se obavlja prskanje mlaznog betona po pokosu. U uređaj je moguće dozirati cement, agregat, vodu i aditive, izmiješati komponente te onda prskati po pokosu. Uobičajeni vodocementni faktor kod mokrog postupka je oko 0.45. Mokri je postupak najmodernija metoda koja se uvijek primjenjuje kada je mlaznim betonom potrebno prekriti velike površine te postići visoku kvalitetu izvedbe. Ovaj postupak ima niz prednosti kao što su veliki kapacitet izvedbe (oko 25 m<sup>3</sup>/h), manja veličina odskoka nego pri suhom postupku, povoljniji uvjeti rada zbog manjeg prašenja, manji troškovi opreme, potreban je manji pritisak zraka, a beton je visoke kvalitete. Nedostatak mu je što zahtjeva više njege od postizanja propisane čvrstoće, a i količina otpada koju je nakon nanošenja mlaznog betona potrebno očistiti je veća. Mlazni se beton mora ugraditi u roku od 90 minuta od vremena miješanja, a u razdoblju visokih temperatura zraka ili velike vlažnosti i u kraćem vremenu.<sup>13</sup>



**Slika 8.** Raspored postrojenja kod mokrog postupka

Svi zahtjevi mlaznog betona mogu se odraditi i u suhom i u mokrom postupku. Međutim, razlike u troškovima opreme, zahtjevima održavanja, operativne značajke, smještajne karakteristike i kvaliteta proizvoda može napraviti jedan ili drugi postupak više privlačan za određenu primjenu.

Prednosti suhog postupka jesu:

- veća duljina transporta,
- nije potrebno prethodno miješanje komponenti,
- nije potreban podsloj,
- duži životni vijek opreme,
- niži troškovi održavanja opreme,
- oprema rijetko blokira u radu,
- pogodno za učestale prekide u radu,
- neograničeno skladištenje izmiješanog materijala,
- pogodniji za zaštitu manjih površina, gdje se zahtijeva velika čvrstoća.

Prednosti mokrog postupka su:

- manja emisija prašine,
- postojana konzistencija morta,
- jednostavnija završna obrada,
- pogodnije za primjenu u skućenom prostoru,
- manji odskok,
- minimalna okolna zaštita,
- minimalni radni prostor.

Dakle, dane pobrojane prednosti svaki od postupaka čine više ili manje privlačnim, a sve u ovisnosti o konkretnim uvjetima i okolnostima.

### **2.8.2. Priprema betonskih površina za nanošenje mlaznog betona**

Priprema betonskih površina za nanošenje mlaznog betona od velike je važnosti, jer direktno utječe na karakteristike i trajnost samog mlaznog betona. Dobra priprema površine zahtjeva odstranjivanje oslabljenih dijelova betonske površine i temeljito čišćenje.

Priprema površina za nanošenje (prskanje) mlaznog betona sastoji se od tri koraka:

- uklanjanje krhotina
- čišćenje površine
- kontrola kvalitete pripreme površine

**Uklanjanje krhotina** - obrada betonske konstrukcije ili pravilno uklanjanje krhotina betonske konstrukcije. Dva najčešće upotrebljavana načina uklanjanje krhotina:

- hidro uklanjanje
- ručno uklanjanje

**Čišćenje površine** - dva su osnovna načina čišćenja betonskih površina prije špricanja mlaznog betona na njih:

- vodom (vodenim mlazom pod pritiskom)
- pijeskom (mokro i suho pjeskarenje)

Čišćenje vodenim mlazom pod visokim pritiskom ili mokrim pjeskarenjem se smatra sigurnijim jer se na taj način smanjuje mogućnost pojava novih oštećenja i mikropukotina na površini. Ovo u pravilu ne vrijedi za betonske površine koje su prethodno tretirane metodom hidro uklanjanja. Ovisno o kvaliteti površine tlak vodenog mlaza može varirati od 21 do 48 MPa. Čišćenje vodenim mlazom pod pritiskom se koristi kao finalni postupak čišćenja površine prije samog špricanja mlaznog betona, bez obzira ako je površina prethodno tretirana hidro uklanjanjem. Iako se ovaj postupak može činiti suvišnim, to je ključni korak kako bi se osigurala kvalitetna veza između podloge i mlaznog betona.

**Ispitivanje pripreme površine** - ispitivanje uzoraka i procjena kvalitete pripreme površine je kritičan čimbenik u određivanju kvalitete mlaznog betona. Ispitivanje se provodi na način da se nakon određenog vremenskog razdoblja (najčešće nakon 28 dana od nanošenja mlaznog betona na betonsku površinu) uzima uzorak kod kojeg se određuje snaga veze između mlaznog betona i površine. Adhezija bi trebala biti jakosti veće od 1MPa, ali ta vrijednost se može mijenjati ovisno o vrsti površine. Ispitivanje uzoraka se treba povremeno ponavljati tijekom projekta, te uzrokovanje vršiti na različitim mjestima na konstrukciji kako bi se osigurala kvaliteta projekta.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu kao aditiv koristio se titanil sulfat koji hidrolizira u doticaju s vodom (kisela reakcija), a cement mu daje dodatnu alkaličnost (otapanjem) i dovodi do porasta pH. Pri porastu pH vrijednosti, titanil anion polikondenzira i ima ulogu „mrežotvorca“ i stvara gel mrežu koja dovodi do vrlo brzog prelaska žitke mase u plastično stanje kada se više materijal ne deformira pod vlastitom težinom, što je moguće prikazati sljedećom shematskom jednadžbom (hidroliza i polikondenzacija titanil aniona):



#### 3.1. MATERIJALI

U ovom radu korišteni su sljedeći materijali:

- Portland cement oznake *CEM II /A-M (S-V) 42.5*, Našice cement, Nexe
- Titanil sulfat, (*eng.* Titanium (IV) oxysulfate) SIGMA - ALDRICH, 14023 - 100g, Lot#SZBB2340V

#### 3.2. PRIPREMA CEMENTNE PASTE

100 grama portland cementa miješano je sa 1, 2, 3 i 4 grama titanil sulfata. Za pripremu cementne paste vodocementnog omjera  $v/c = 0.3$  pomiješano je 15 grama portland cementa (s titanil sulfatom) sa 4.5 grama vode.

Uzorcima se nakon miješanja sa vodom prekinula hidratacija nakon 10 minuta i 24 sata sa acetonom. Ostavljeni su na sobnoj temperaturi da se osuše nakon čega su se usitnili u tarioniku i spremili za daljnja ispitivanja.

### 3.3. METODE ISPITIVANJA

#### 3.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenske ili X - zrake<sup>14</sup> su elektromagnetski valovi visoke energije i kratke valne duljine (0.01 nm do 1 nm) koji nastaju u rendgenskoj cijevi (katodna cijev). Rendgenska cijev se sastoji od katode i antikatode. Na katodu je narinuti visoki napon kako bi se osigurala velika energija i brzina elektrona. Elektroni s katode udaraju u površinu antikatode uz oslobađanje rendgenskih zraka. Kao metal antikatode najčešće se koristi bakar, molibden te drugi metali. Koristi se zraka samo najjačeg intenziteta pa analiza zahtjeva uvođenje kontinuiranog spektra u monokromator koji propušta samo zraku željene valne duljine. Rendgenske zrake otkrio je njemački fizičar Wilhelm Konrad Röntgen 1895. godine.

Kada snop rendgenskog zračenja padne na monokristal, dolazi do raspršenja zraka na elektronskim omotačima atoma. Raspršene zrake međusobno interferiraju pri čemu dolazi do pojačavanja rendgenskih zraka koje samo pod određenim kutom daju difrakcijske minimume. Uvjet pojačanja dan je Braggovom jednačbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (16)$$

gdje je:

$\theta$  - kut koji treba ozračiti da bi došlo do pojačanja,

$\lambda$  - valna duljina primjerenog zračenja (CuK <sub>$\alpha$</sub>  zračenje ima valnu duljinu od 1.5045 Å),

$d$  - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke,

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

Poznavajući vrijednosti  $\lambda$  i  $\theta$  (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se pomoću ove jednačbe odrediti  $d$ . Rezultat takve analize je difraktogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.



**Slika 9.** XRD difraktometar Shimadzu D600

### **3.3.1.1. Kvalitativna rendgenska analiza**

Svaka kristalinična tvar daje karakterističnu difrakcijsku sliku. Temelj kvalitativne analize je Braggova jednadžba koja povezuje konstante kristalne rešetke (međuplošne razmake  $d$ , koji pak ovise o periodima elementarne ćelije  $a$ ,  $b$ ,  $c$  te kutevima  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) s valnom duljinom rendgenskih zraka i kutevima maksimuma interferencije zraka difraktiranih na kristalima. Iz difraktograma se najprije odrede kutevi  $\theta$ , a zatim se preko Braggove jednadžbe (16) izračunaju međuplošne udaljenosti  $d$ . Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 pika najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja kartice. Kartica sadrži sve  $d$  vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse  $h$ ,  $k$  i  $l$ , te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificiran je nepoznati spoj.

### **3.3.1.2. Kvantitativna rendgenska analiza**

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi raste s porastom masenog udjela te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o vrsti i udjelima ostalih komponenti uzorka. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo.

### 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC<sup>15</sup> je tehnika koja mjeri energiju potrebnu za održavanje iste temperature ispitivane i referentne tvari u ovisnosti o vremenu ili temperaturi kad su obje tvari podvrgnute istom temperaturnom režimu, tj. kontroliranom zagrijavanju ili hlađenju. Uzorak i referentni materijal imaju posebne grijaće elemente i temperaturna osjetila (najčešće su to termoparovi ili otpornička osjetila temperature). Dva materijala se elektronički održavaju na istoj temperaturi upravljanjem dovodom električne energije. Ordinata DSC krivulje predstavlja brzinu izmjene energije uzorka u odnosu prema referentnoj tvari, a ovisi i o toplinskom kapacitetu uzorka.

### 3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza<sup>16</sup> je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i /ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak). Primjenjuje se kod: karakterizacije i identifikacije materijala, određivanja organskog udjela u uzorku (otapalo), određivanja anorganskog udjela u uzorku (pepeo), određivanja sastava uzorka te udjela dodataka (aditiva). Daje korisne informacije o konstituciji neke supstance, a pri identifikaciji hidrata obuhvaća uglavnom dehidrationske krivulje. Proučavanjem reakcija hidratacije u cementima, TGA se obično koristi istovremeno sa diferencijalnom termičkom analizom (DTA) ili diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). U identifikacijske svrhe može se koristiti i prva derivacija promjene mase (DTGA) koja daje oštre pikove za takve reakcije. TGA ne može detektirati kristalne prijelaze jer oni ne uključuju gubitak mase. Termogravimetrijska metoda ograničena je na one minerale koji sadrže vodu, OH<sup>-</sup> skupine ili CO<sub>2</sub>.



**Slika 10.** Termogravimetar NETZSCH STA 409

### 3.3.4. Infracrvena spektrometrija

Metoda infracrvene spektroskopije se upotrebljava za određivanje strukture molekula, identifikaciju kemijskih spojeva, kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava smjesa, te u nizu drugih primjena. Upotrebljava se za istraživanje krutih, kapljevitih i plinovitih tvari, a njena je primjena uobičajena u kemiji, fizici, inženjerstvu materijala itd. Iako je relativno novija tehnika u području istraživanja cementa i betona, postaje sve važnija i zastupljenija sa napretkom instrumentacije i karakterizacije produkata hidratacije, novih spojeva itd. Molekulakoja se nalazi u elektromagnetskom polju može primati i davati energiju samo određenih iznosa, određenih prema formuli:

$$E = h\nu \quad (17)$$

gdje je:

$h$  - Planckova konstanta ( $h = 6.626176 \cdot 10^{-34}$  Js),

$\nu$  - frekvencija elektromagnetskog polja.

U slučaju dvoatomske molekule, moguće je pokazati da je relativno gibanje atoma ekvivalentno gibanju jedne čestice mase,  $\mu$ , a čiji je pomak iz stanja ravnoteže jednak promjeni međuatomske udaljenosti. Masa  $\mu$  naziva se reducirana masa i izračuna se prema:  $1/\mu = 1/M_1 + 1/m_2$ , gdje su  $m_1$  i  $m_2$  mase dvaju atoma.

U slučaju harmonijskog oscilatora, potencijalna energija jednaka je:

$$\Phi = \frac{kx^2}{2} \quad (18)$$

gdje je  $k$  - konstanta sile.

Schrödingerovu jednadžbu moguće je napisati u obliku:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left( E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi = 0 \quad (19)$$

i njeno je rješenje:

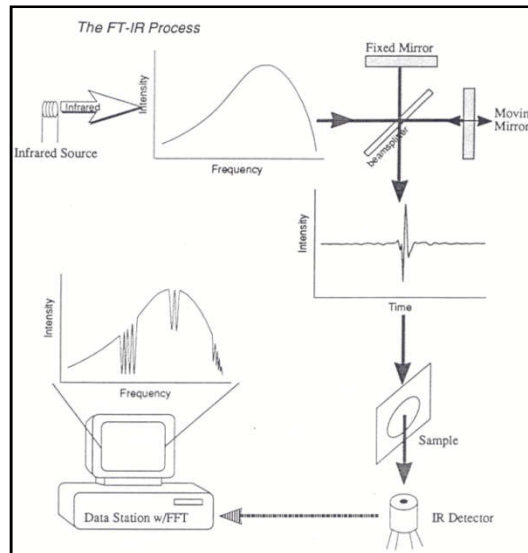
$$E_v = v \left( \varphi + \frac{1}{2} \right) \quad (20)$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (21)$$

gdje  $\varphi$  poprima vrijednosti vibracijskih kvantnih brojeva. Prema gornjoj jednadžbi, frekvencija titranja dvoatomske molekule proporcionalna je drugom korijenu iz  $k/\mu$ . Ako je  $k$  konstantno za niz dvoatomskih molekula, tada frekvencija opada porastom reducirane mase. U slučaju višeatomskih molekula, situacija je složenija, jer svi atomi izvode vlastito harmoničko gibanje odnosno titranje. Općenito, vibracije višeatomskih molekula prikazuju se kao superpozicija normalnih titraja, i ima ih općenito  $3N-6$ , odnosno  $3N-5$  za linearne molekule ( $N$  je broj atoma u molekuli). Ipak, za svaku molekulu, dozvoljene su samo one vibracije koje su određene izbornim pravilima (ovise o simetriji molekule) i aktivne su ili kao infracrvene ili Ramanove vrpce. Vjerojatnost pojedinih prijelaza moguće je izračunati na osnovi kvantne mehanike.

#### **3.3.4.1. Infracrvena spektrometrija sa Fourierovom transformacijom**

Detektor IR zračenja nije u mogućnosti osjetiti i frekvenciju i intenzitet infracrvenog zračenja koji bi imao praktičnu primjenu. Stoga disperzivni instrumenti koji promatraju ovisnost intenziteta zračenja o promjeni frekvencije, frekvenciju upadnog zračenja određuju (izvedbom samog uređaja) pomicanjem mehaničkih dijelova (prizme, optičke mrežice itd.). Takav uređaj sa velikim brojem pokretnih mehaničkih dijelova zato zahtijeva periodična precizna baždarenja.



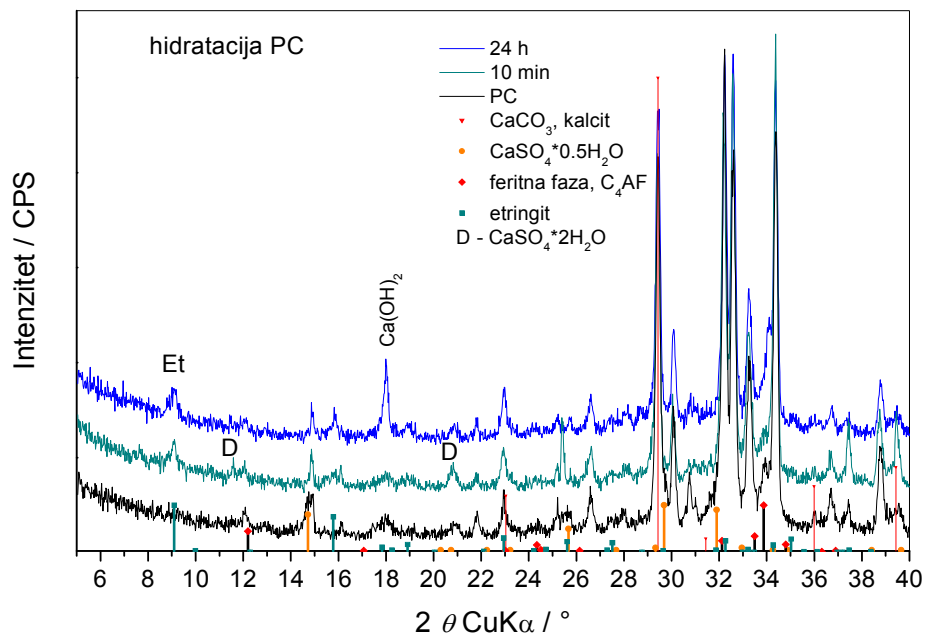
**Slika 11.** Shematski prikaz uređaja za infracrvenu spektrometriju s Fourierovom transformacijom

Načelo rada FTIR instrumenata kao interferometra IR zračenja izbjegava brojna ograničenja disperznih instrumenata. Uređaji za infracrvenu spektrometriju koji rade na načelu interferencije infracrvenog zračenja, primjerice kao Michaelsonov interferometar, omogućuju istodobno zahvaćanje cijelog infracrvenog spektra. Podatak mjerenja je zapravo interferogram koji je posljedica istodobne interferencije svih valnih duljina infracrvenog zračenja, a on se matematičkom transformacijom (Fourierova transformacija) prevodi u spektar ovisnosti intenziteta IR zračenja o valnom broju. Taj je matematički postupak zathjevan, te je tek otkrićem algoritma brze Fourierove transformacije, FFT (*eng.* Fast Fourier Transform) utjecao na široku primjenu ove interferometrijske tehnike.<sup>17, 18</sup>

## 4. REZULTATI

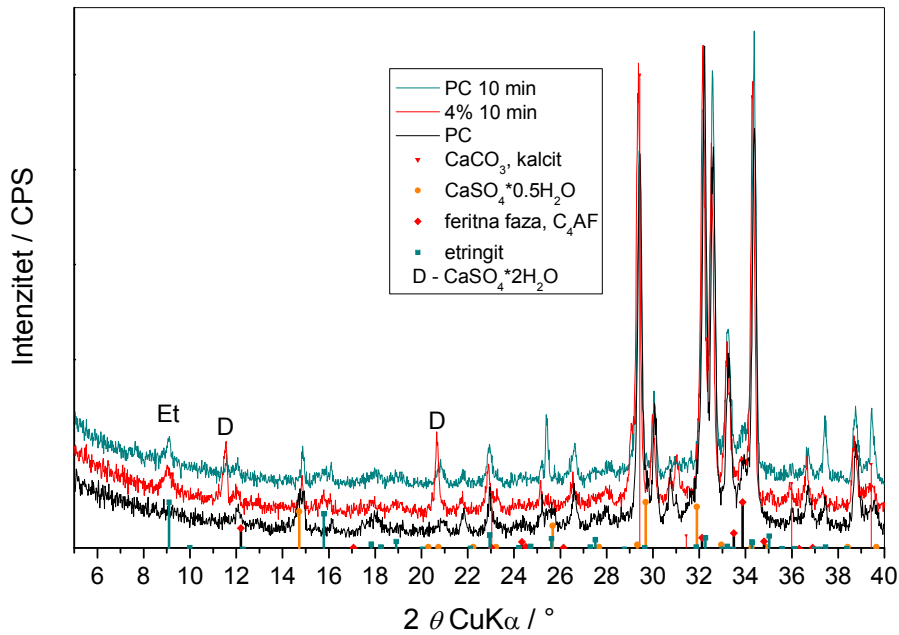
U ovom poglavlju dan je pregled dobivenih rezultata

### 4.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

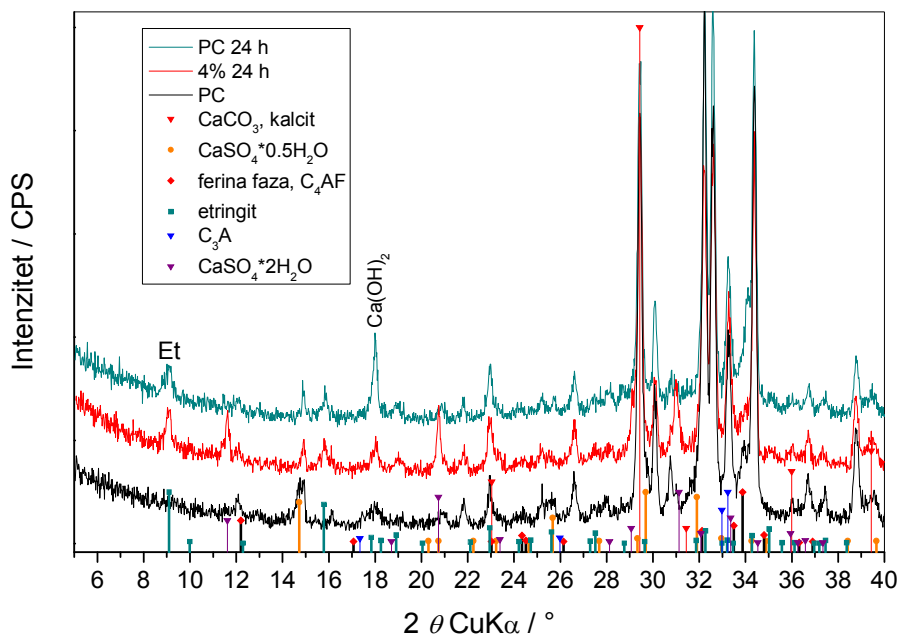


**Slika 12.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, te produkata hidratacije PC nakon 10 min, odnosno 24 h od trenutka dodatka vode



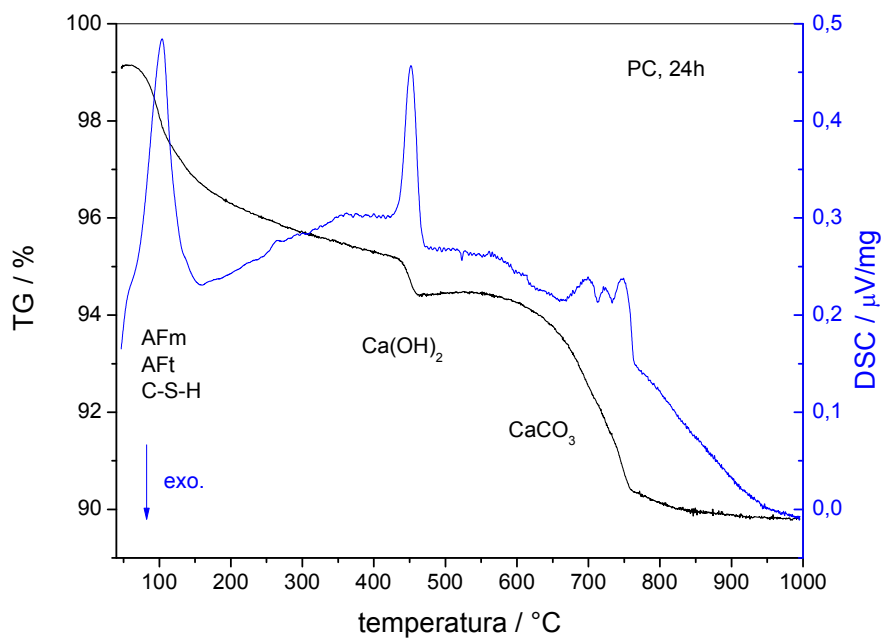


**Slika 13.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, produkata hidratacije PC i produkata hidratacije PC uz dodatak 4 % mas. aditiva nakon 10 min od trenutka dodatka vode

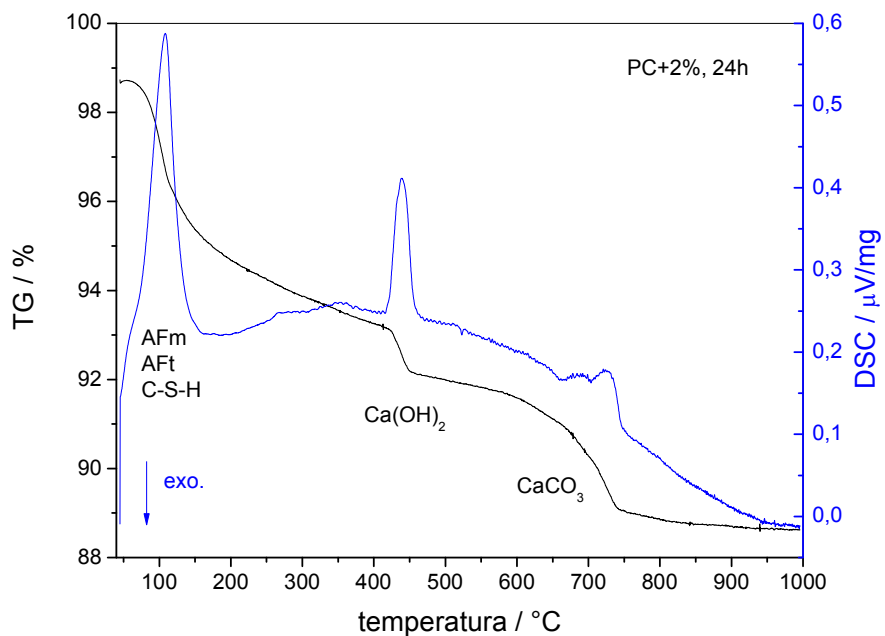


**Slika 14.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, produkata hidratacije PC i produkata hidratacije PC uz dodatak 4 % mas. aditiva nakon 24 h od trenutka dodatka vode

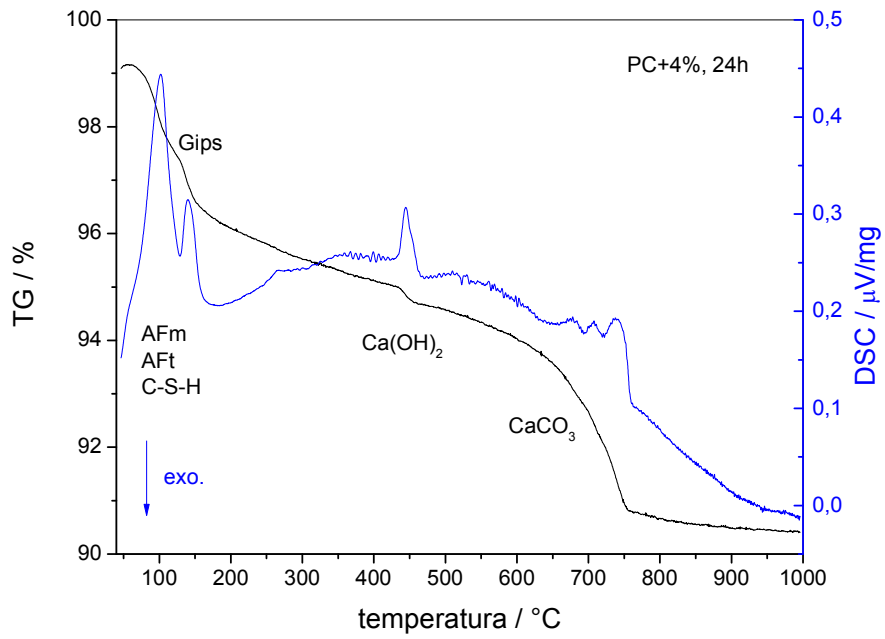
## 4.2. TG I DCS



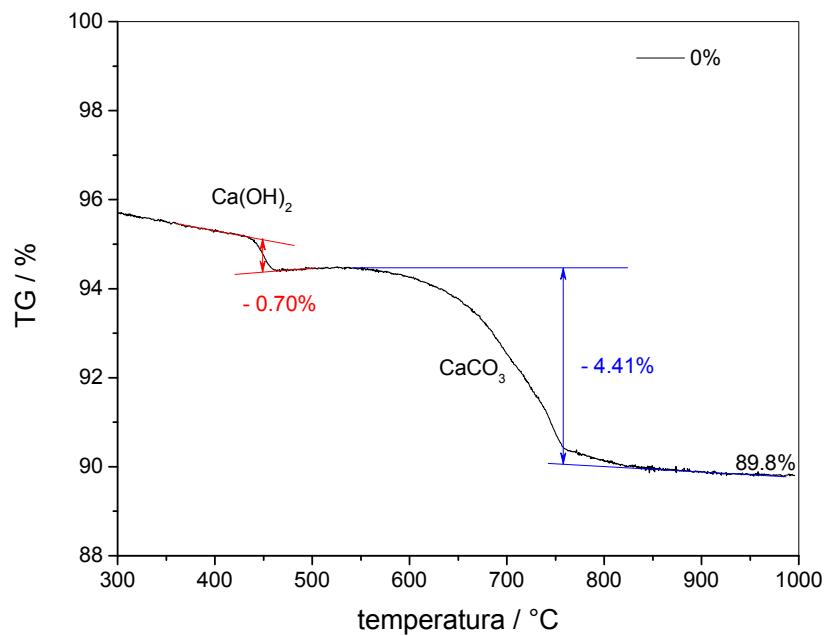
Slika 15. Rezultat termičke analize uzorka PC nakon 24 h hidratacije



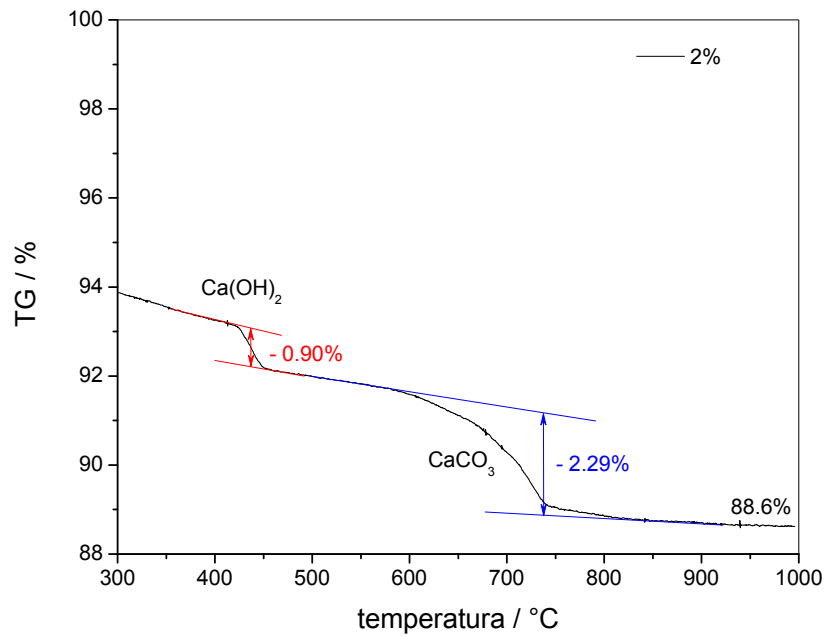
Slika 16. Rezultat termičke analize uzorka PC uz 2 % mas. dodanog aditiva, nakon 24 h hidratacije



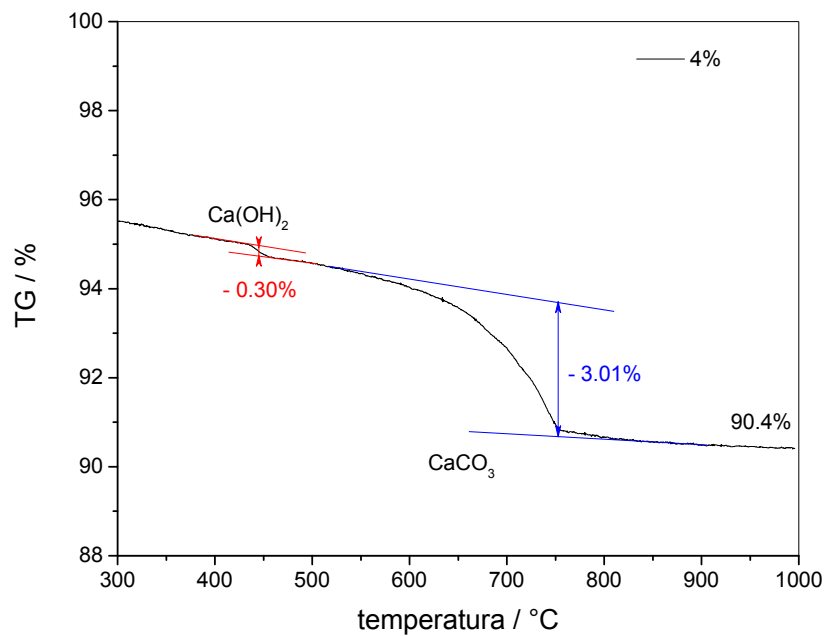
**Slika 17.** Rezultat termičke analize uzorka PC uz 4 % mas. dodanog aditiva, nakon 24 h hidratacije



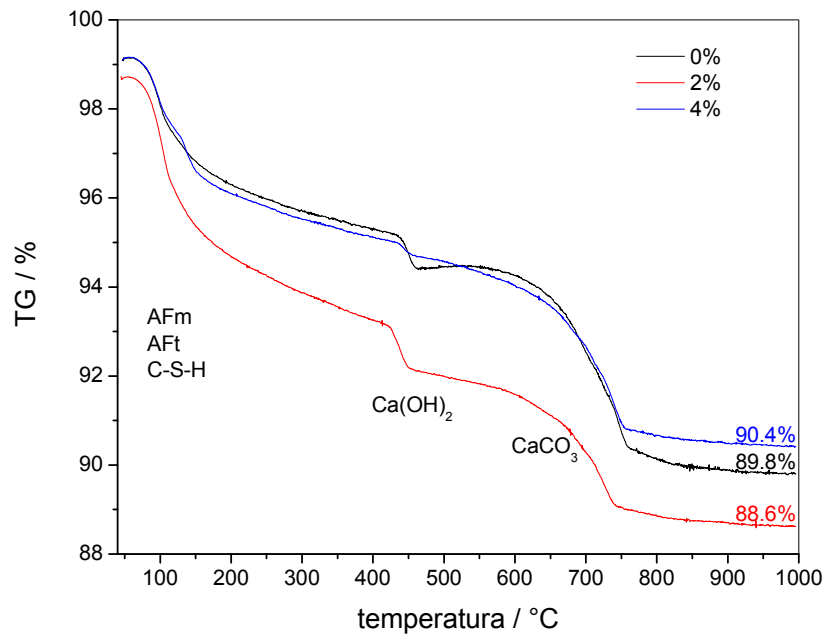
**Slika 18.** Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC nakon 24 h hidratacije



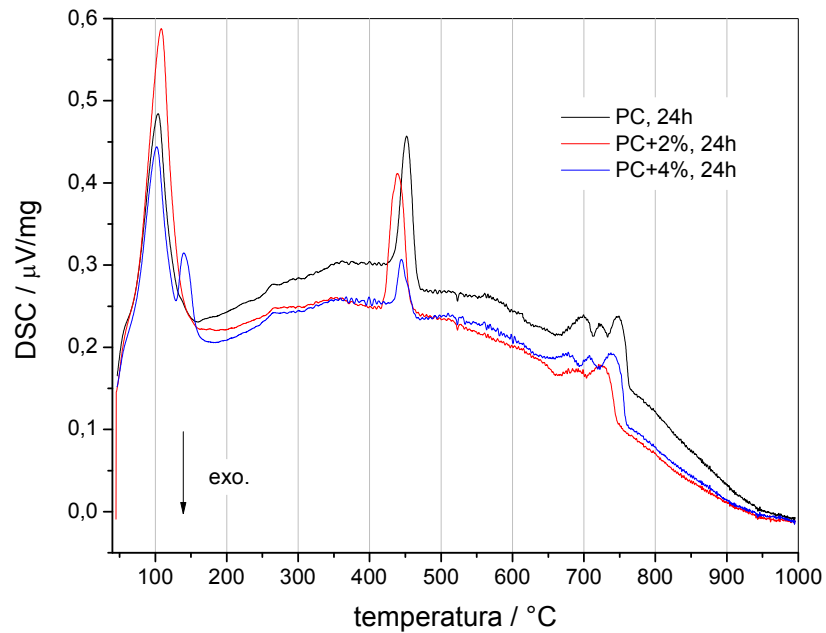
**Slika 19.** Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC uz 2 % mas. dodanog aditiva nakon 24 h hidratacije



**Slika 20.** Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC uz 4 % mas. dodanog aditiva nakon 24 h hidratacije

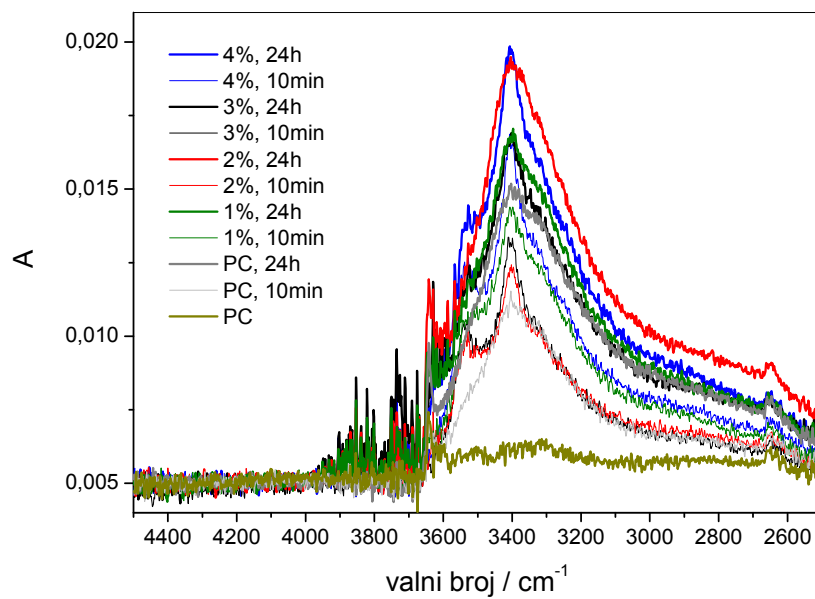


**Slika 21.** Rezultati termogravimetrijske analize uzorka PC, te portland cementa uz dodatak 2 odnosno 4 % mas. aditiva, nakon 24 h hidratacije



**Slika 22.** Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrijske analize uzorka PC, te portland cementa uz dodatak 2 odnosno 4 % mas. aditiva, nakon 24 h hidratacije

### 4.3. FTIR



**Slika 23.** Detalj apsorpcije infracrvenog zračenja pripremljenih uzoraka u području valnih brojeva 4500 - 2500 cm<sup>-1</sup>

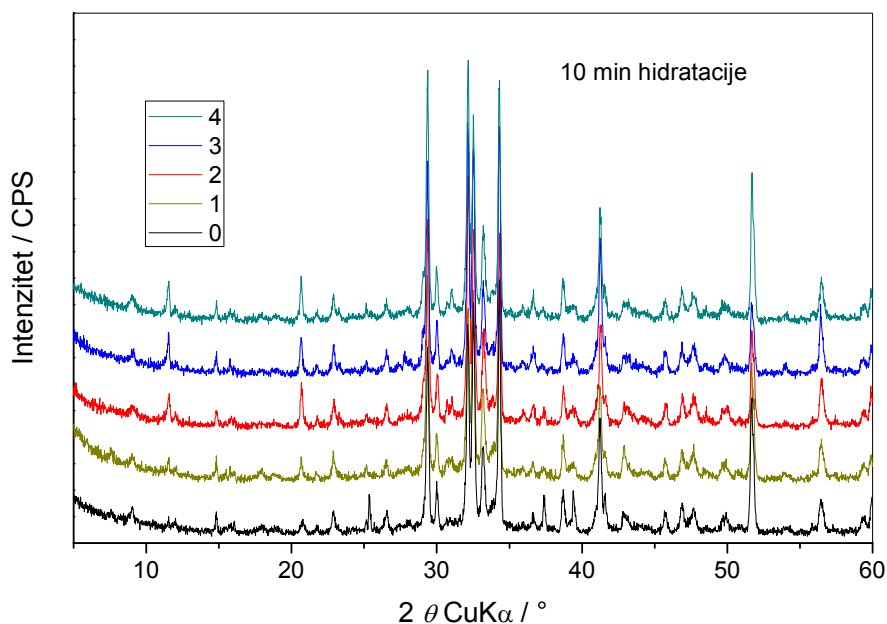
## 5. RASPRAVA

U ovom radu istraživana je hidratacija čistog portland cementa (PC) i portland cementa uz različite dodatke titanil sulfata ( $\text{TiOSO}_4$ ) kao aditiva za pripravu materijala (mlaznog betona) vrlo kratkog vremena vezanja.

Slika 12 prikazuje rezultate rendgenske difrakcijske analize čistog portland cementa, te portland cementa nakon 10 minuta odnosno 24 sata hidratacije. Može se vidjeti da su snimljeni difraktogrami slični jer se u ispitivanim uzorcima i dalje nalaze velike količine alita i belita koje nisu reagirale tijekom 24 h. Uzorak čistog portland cementa (očekivano) ne sadrži etringit, dok se etringit javlja u uzorku nakon svega 10 minuta hidratacije, te je i dalje prisutan nakon 24 sata hidratacije što je u skladu s literaturnim podacima.<sup>19</sup> Nakon 24 sata prisutni etringit pokazuje bolju kristalnost, što se očituje užim difrakcijskim maksimumima većeg intenziteta. U čistom portland cementu pojavljuje se kalcij - sulfat hemihidrat,  $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (vjerojatno nastao tijekom mljevenja dodanog gipsa pri temperaturama višim od  $100^\circ\text{C}$ ). Zbog njegove reaktivnosti, već nakon 10 minuta od trenutka dodatka vode portland cementu, preostale su neznatne količine hemihidrata, te se u uzorku javlja  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Difrakcijski maksimum hemihidrata djelomično je preklopljen s difrakcijskim maksimumom nepoznate kristalne faze koja se ne mijenja niti nakon 24 sata hidratacije, te je moguće pretpostaviti da je to slabo reaktivna faza iz troske dodane tijekom mljevenja klinkera. Sljedeći difrakcijski maksimum hemihidrata većeg intenziteta djelomično se preklapa sa najjačim difrakcijskim maksimumom kalcita,  $\text{CaCO}_3$  (također dodanog tijekom mljevenja klinkera). Feritna faza (približnog sastava  $\text{C}_4\text{AF}$ ) se pojavljuje u portland cementu u relativno maloj količini, a zbog slabe reaktivnosti nalazi se i u ispitivanim uzorcima nakon 10 minuta odnosno 24 sata reakcije s vodom. Prisutnost dihidrata razlog je brze reakcije hemihidrata (gipsa) sa vodom što je uočljivo već nakon 10 minuta. Isto vrijedi i za kalcit, koji djelomično reagira tijekom hidratacije,<sup>20</sup> te se nalazi u ispitivanim uzorcima i nakon 24 h hidratacije. Difrakcijski maksimumi alita i belita djelomično su preklopljeni u granicama kuta  $2\theta \text{ CuK}_\alpha$   $30 - 35^\circ$ , te nisu posebno označeni.<sup>21</sup>

Kako bi se lakše odredio utjecaj uporabljenog aditiva na tijek hidratacije, na slici 12 prikazani su rezultati difrakcije pripremljenih uzoraka nakon 10 minuta vezanja. Uzorak portland cementa sadrži malu količinu dihidrata dok uzorak sa dodatkom 4 % aditiva sadrži više dihidrata (relativno veći difrakcijski maksimum). Titanil sulfat dodatkom vode hidrolizira pri čemu nastaje titanatni gel, a sulfat - anioni reagiraju sa kalcijem iz topljivih/reaktivnih

minerala dajući  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , te se na difraktogramu vidi povećani difrakcijski maksimum dihidrata. Također, prisutna je velika količina etringita čija je količina definirana količinom topljivih/reaktivnih aluminata (posebice iz  $\text{C}_3\text{A}$ ) koja nam govori koliko će nastati etringita. U difraktogramu PC jaki difrakcijski maksimumi  $\text{C}_3\text{A}$  preklapaju se sa difrakcijskim maksimumima drugih kristaliziranih mineralnih faza. Uzorci praktično ne sadrže hemihidrat. U uzorcima nije prisutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jer alit i belit ne mogu dovoljno reagirati tijekom 10 minuta da bi nastao kalcijev hidroksid (u količini dovoljnoj za detekciju rendgenskom difrakcijom). Iako je dodani aditiv ubrzivač, on ne ubrzava reakciju tih silikatnih faza da bi značajno promijenio tijek hidratacije u prvih 10 minuta. Dodatkom vode u portland cement sve se reakcije odvijaju na očekivan način,<sup>19</sup> ali dodatkom aditiva povećava se količina topljivih sulfata što rezultira nastankom kalcij - sulfat dihidrata u vrlo kratkom vremenu. Aktivnost aditiva titanil sulfata može se uočiti već nakon 10 minuta (Slika 24).

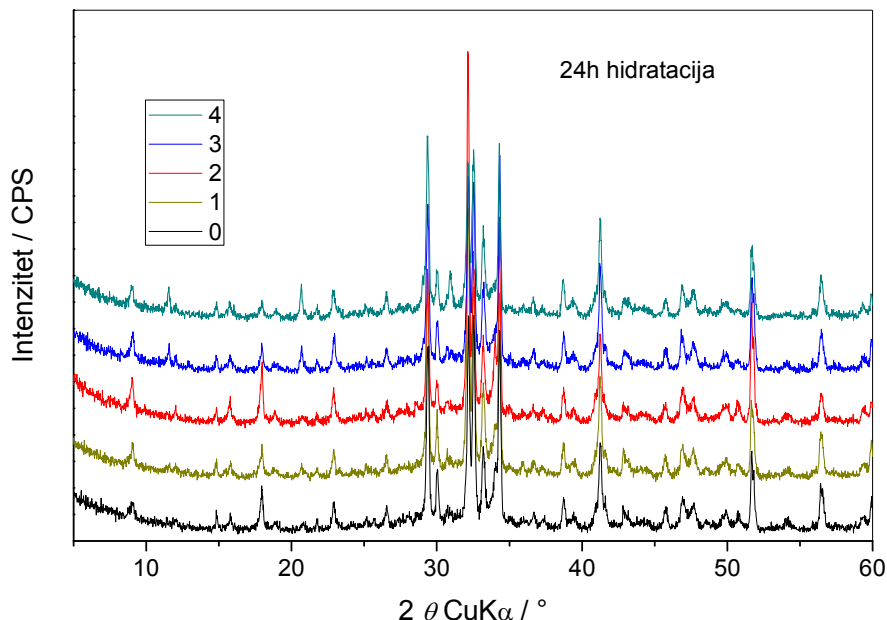


**Slika 24.** Utjecaj aditiva na ranu hidrataciju portland cementa

U uzorcima čija je hidratacija prekinuta nakon 24 sata (Slika 14) možemo vidjeti prisutnost etringitne faze u oba uzorka. U portland cementu nakon 24 sata količina dihidrata se smanjuje ili je nema, dok je kod portland cementa sa 4 % aditiva on prisutan. Možemo reći da dihidrat nakon 24 sata u portland cementu reagira, dok dodatkom aditiva ostaje puno dihidrata (Slika 25). Kalcijev hidroksid prisutan je u velikim količinama kod portland cementa



(24 h hidratacije), zbog velike reaktivnosti alitne faze čijom hidratacijom i nastaje. Dodatkom aditiva također je prisutan kalcijev hidroksid, ali u manjim količinama jer može reagirati sa titanatnim gelom, a što je potrebno dalje istražiti.

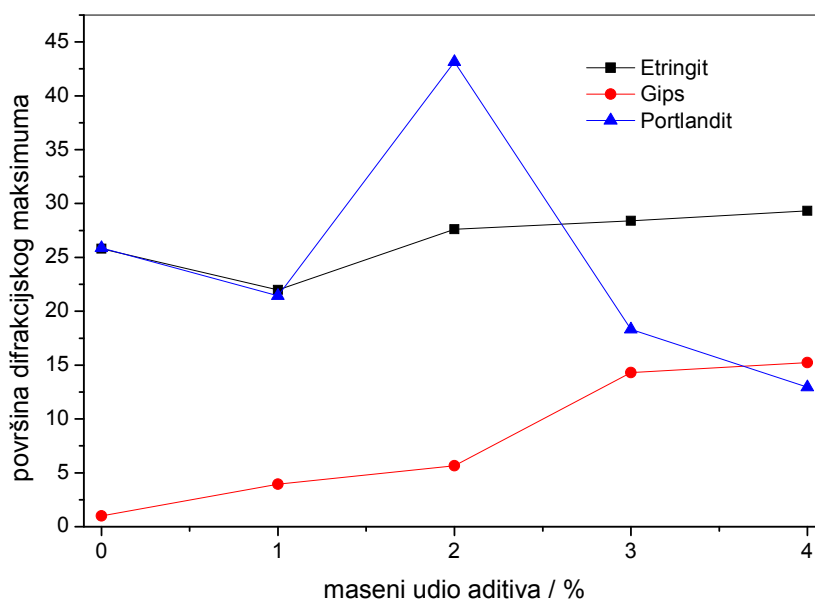


**Slika 25.** Utjecaj aditiva na hidrataciju portland cementa (24 h hidratacije)

U uzorcima nije prisutan hemihidrat nakon 24 sata. Alitna i belitna faza su također prisutne i reaktivne, dok su njihovi intenziteti difrakcijskih maksimuma niži. Zbog nižih difrakcijskih maksimuma silikatne faze su reaktivnije pa se očekuje velika količina kalcijevog hidroksida, međutim njegova količina je vrlo mala. Možemo pretpostaviti da je titanatni gel dovoljno reaktivan da reagira sa kalcijem.

Produkti hidratacije istraženi su metodama termičke analize. Rezultati termogravimetrijske analize, slike 15 - 17, pokazuje da tijekom zagrijavanja uzoraka dolazi do gubitka mase. Ovaj gubitak mase javlja se kao posljedica raspada hidrata i karbonata nastalih tijekom hidratacije, te je moguće i kvantitativno odrediti koliki je taj gubitak (kvantitativna metoda). Gubitak mase kao posljedica raspada AFt i AFm faza, te C-S-H gela odvija se relativno monotono do temperature od 900°C, nakon čega više ne dolazi do značajne promjene mase ispitivanih uzoraka. Dobro definirani procesi raspada u relativno uskom rasponu temperatura odgovaraju raspadu  $\text{Ca(OH)}_2$  pri 430 - 470°C, te raspadu  $\text{CaCO}_3$  pri 500 - 800°C. Pri najnižim

temperaturama raspadaju se AFm i AFt faze i slabo vezana voda u C-S-H gelu, te gips.<sup>22</sup> Na temperaturi iznad 900°C masa se više ne mijenja što znači da su se raspali svi hidrati i karbonati do te temperature. Dodatkom 4 % aditiva pojavljuje se još jedan jasno vidljiv proces, odnosno gubitak kojeg možemo protumačiti kao kalcijev sulfat dihidrat (raspad gipsa, Slika 15 i 19). Dodatkom 4 % aditiva povećava se količina sulfata koja onda reagira sa kalcijem prisutnim u cementu. Kvantitativno, može se uočiti da uzorak sa 2 % aditiva ima više  $\text{Ca(OH)}_2$  nego uzorak koji nema dodanog aditiva, a uzorak sa 4 % ima najmanju količinu  $\text{Ca(OH)}_2$  od njih svih (Slika 21 i 25). Rezultati rendgenske difrakcije ukazuju (Slika 25) da postoji promjena u kemijskom sastavu produkata hidratacije koje je moguće dovesti u vezu sa promjenom u količini kalcij hidroksida. Uzorci bez dodanog aditiva, te 1 i 2 % dodanog aditiva sadrže kao produkt hidratacije etringit, a količina  $\text{Ca(OH)}_2$  raste sa porastom količine dodanog aditiva. Uzorci sa 3 i 4 % dodanog aditiva uz etringit sadrže i gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ), a količina  $\text{Ca(OH)}_2$  se smanjuje (Slika 26).



**Slika 26.** Površina difrakcijskog maksimuma etringita (100), gipsa (020) i kalcij - hidroksida (001) u ovisnosti o masenom udjelu dodanog aditiva

Kako bi odredili maseni udio  $\text{Ca(OH)}_2$  u uzorku potrebno je odrediti koliki je gubitak mase vode u intervalu temperatura od 430 - 470°C, te iz stehiometrijskog odnosa molarnih

masa  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , odredi se masa  $\text{Ca(OH)}_2$  u uzorku. Maseni udio  $\text{CaCO}_3$  u uzorku odredi se iz gubitka mase u području temperatura od  $500 - 800^\circ\text{C}$ , te se iz stehiometrijskog omjera molarne mase  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CO}_2$  odredi masa  $\text{CaCO}_3$  u uzorku.

Iz FTIR-a (Slika 23) možemo vidjeti da se kod uzoraka koji su hidratizirani kroz dulje vremensko razdoblje (24 h), pojavljuju veći apsorpcijski maksimumi u području valnih brojeva  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  (karakterističnih za kemijski vezanu vodu i hidroksilne skupine) nego kod uzoraka kod kojih je hidratacija prekinuta nakon 10 minuta. To znači da uzorci tijekom hidratacije vežu sve više vode, a kvantitativnu ovisnost količine vezane vode i apsorpcije infracrvenog zračenja potrebno je dodatno istražiti.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom je radu istražena rana hidratacija portland cementa CEM II/A-M(S-V) 42.5N te posebice utjecaj novog aditiva za pripremu mlaznih betona. Istražen je utjecaj količine dodanog aditiva na vrstu produkata hidratacije. Ustanovljeno je da većim dodatkom aditiva nakon 10 minuta hidratacije PC, nastaje sve veća količina gipsa, kao posljedica brze hidrolize aditiva i nastanka slobodnih sulfat - aniona koji reagiraju sa dostupnim kationima kalcija dajući gips. Daljnjom hidratacijom PC dostupno je sve više aluminata  $[Al(OH)_4]^-$ , koji reagira sa gipsom dajući etringit. Nakon 24 h hidratacije, navedenom reakcijom nestaje gips kao produkt hidratacije u uzorcima pripremljenim sa 1 i 2 % mas. aditiva (kao i u PC bez dodatka aditiva), dok uzorci pripremljeni sa 3 i 4 % mas. aditiva i dalje sadrže gips.

Rezultati termičke analize potvrđuju rezultate rendgenske difrakcije, te je obradom TG krivulje moguće kvantitativno odrediti maseni udio  $Ca(OH)_2$  i  $CaCO_3$  u hidratiziranim uzorcima, dok je maseni udio gipsa teže odrediti jer je temperatura njegovog raspada preklopljena sa raspadom etringita i C-S-H gela.

Rezultati infracrvene spektroskopije u području valnih brojeva  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na brojne apsorpcijske procese koje je potrebno dalje istražiti. U području valnih brojeva  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  rezultati infracrvene spektroskopije ukazuju na stanje kemijski vezane i adsorbirane vode u uzorku. Ustanovljeno je da uzorci hidratizirani kroz dulje vremensko razdoblje imaju veću apsorpciju u području valnih brojeva  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , a kvantitativnu ovisnost količine vezane vode i apsorpcije infracrvenog zračenja potrebno je dodatno istražiti.

## 7. LITERATURA

1. T. Matusinović, *Inženjerstvo mineralno veziva (interna skripta)*, Fakultet kemijskoj inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
2. D. Vrkljan, M. Klanfar, *Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina*, Rudarsko - geološko - naftni fakultet, Zagreb, 2010.
3. M. Burečić, *Cementne sirovine (seminarski rad)*, Primjenjena mineralogija i petrologija, Zagreb, 2012.
4. V. Ukrainczyk, *Beton - Struktura, Svojstva, Tehnologija*, Alcor, Zagreb, (1994)
5. I. Majcen, *Proizvodnja betona - recikliranje*, Geotehnički fakultet, Zagreb, 2010.
6. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala (interna skripta)*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
7. M. Bijelić, *Ispitivanje trajnosti mlaznih betona*, Fakultet kemijskoj inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
8. J. Barbalić, *Mjerenje i modeliranje tijekom toplote hidratacije u betonu*, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
9. A.M. Neville and J.J. Brooks, *Concrete Technology*, John Wiley, New York, 1987.
10. N. Vrbos, *Dodaci za cementne kompozite (interni priručnik za studente)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
11. M. Šimunović, *Utjecaj superplastifikatora na svojstva cementnog kompozita*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
12. A. Dežić, *Primjena prskanih betona za ojačanje konstrukcije*, Građevinski fakultet, Osijek, 2015.
13. <http://www.gradimo.hr/clanak/primjena-mlaznog-betona-za-zastitu-pokosa/21001> (21.04.2016.)
14. Christopher Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.
15. <http://www.andersonmaterials.com/dsc.html> (15.05.2016.)
16. <http://www.andersonmaterials.com/tga.html> (15.05.2016.)
17. Nicolet: *Theory of FT-IR Spectroscopy* (priručnik za korisnike), (1991)
18. Z. Xu, B.C. Cornilsen., D.C. Popko, W.D. Pennington, J.R. Wood, J.-Y. Hwang: *Quantitative Mineral Analysis by FTIR Spectroscopy; The Internet Journal Of Vibrational Spectroscopy* Vol. 5, Ed. 4, pp. 1-12.

19. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Thomas Telford, 1998., Ch. 7.1.2., str. 188-189.
20. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Thomas Telford, 1998., Ch. 9.6.3., str. 289-290.
21. A. Đureković, *Cement i cementni kompozit i dodaci za beton*, 1. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1996., str. 6-10.
22. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Thomas Telford, 1998., str. 116-121 i str. 209-212.

## **8. ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI**

<b>Ime i prezime</b>	Kristina Lukin
<b>Datum i mjesto rođenja</b>	31.10.1989., Argenteuil, (Francuska)
<b>Adresa</b>	Dolac 40, 23272 Kali
<b>Telefon</b>	098/966 - 0104
<b>E - mail</b>	kristina.lukin89@gmail.com

### **OBRAZOVANJE**

<b>2014. - 2016.</b>	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb Diplomski studij, Ekoinženjerstvo
<b>2008. - 2014.</b>	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb Preddiplomski studij, Ekoinženjerstvo
<b>2004. - 2008.</b>	Medicinska škola Ante Kuzmanić, Zadar

### **NAGRADE**

<b>2016.</b>	Rektorova nagrada
--------------	-------------------

## VJEŠTINE

<b>Strani jezik</b>	Engleski (aktivno), Francuski (pasivno)
<b>Vozačka dozvola</b>	B - kategorija
<b>Rad na računalu</b>	Korištenje MS Office alata