Utjecaj aditiva na ranu hidrataciju portland cementa raznih proizvođača

Kraljević, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:759749

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Kraljević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Kraljević

UTJECAJ ADITIVA NA RANU HIDRATACIJU PORTLAND CEMENTA RAZNIH PROIZVOĐAČA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos
Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos
prof. dr. sc. Juraj Šipušić
prof. dr. sc. Irena Škorić

Zagreb, rujan 2017.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr.sc. Nevenki Vrbos na ukazanom povjerenju, savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Jurju Šipušiću na dobronamjernim savjetima, pomoći i susretljivosti tijekom mog svakog posjeta.

Zahvaljujem se svojim roditeljima što su mi omogućili školovanje, na svim lijepim riječima, upornošću i hrabrenju onda kada mi je bilo najteže.

Zahvaljujem se svojoj teti Marici, s. Petri, na pomoći i savjetima tijekom mog školovanja. Uvijek sam se mogla osloniti na nju, ovdje, u nepoznatom gradu.

Hvala mojoj braći, Ivanu i Domagoju što su me savjetovali, pomagali i zafrkavali svih ovih godina.

Hvala Ivani Čmrlec na svim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala Josipu jer je često slušao moje negodovanje i paničarenje neposredno prije kolokvija ili ispita unatoč tome što je znao da sam sve potrebne materijale naučila.

Hvala Vam svima što ste uz mene!

SAŽETAK

U ovom je radu istraženo djelovanje komercijalnog plastifikatora i superplastifikatora na standardnu konzistenciju i razvoj čvrstoće paste portland cementa. Ustanovljeno je da plastifikator djeluje kao usporivač, te tlačna čvrstoća tek nakon 28 dana postaje usporediva sa čvrstoćom referentnih pasti, dok veći dodatak superplastifikatora dovodi do većih tlačnih čvrstoća. Rendgenskom difrakcijskom analizom ustanovljen je fazni sastav portland cementa i produkata hidratacije, a termogravimetrijskom analizom određen je maseni udio portlandita ($Ca(OH)_2$) i kalcita ($CaCO_3$). Za svaku namjenu potrebno je *prethodno utvrditi* kompatibilnost cementa i aditiva.

Ključne riječi: portland cement, plastifikator, superplastifikator, čvrstoća, rendgenska difrakcijska analiza, termička analiza

ABSTRACT

Influence of commercial plasticizer and superplasticizer on standard consistency and compressive strength of portland cement pastes had been investigated. Plasticitzer acts as hydration retarder and compressive strengths of 28 days old specimens are comparable to the compressive strength of reference pastes. Larger addition of superplasticizer gives greater compressive strengths. Phase composition of Portland cement and its hydration products had been determined by powder X-ray diffraction. Mass fraction of portlandite ($Ca(OH)_2$) and calcite ($CaCO_3$) in hydrated paste had been detertmined by thermogravimetric analysis. It is necessary to establish particular additive-cement compatibility prior to any work.

Keywords: Portland cement, plasticizer, superplasticizer, strength, X-ray diffraction analysis, thermal analysis

SADRŽAJ

1. UVOD……1
2. OPĆI DIO……2
2.1. CEMENT……2
2.1.1. Povijest i proizvodnja cementa……3
2.1.2. Podjela cementa……4
2.1.2.1. Podjela cementa prema općim namjenama……5
2.1.3. Oznake spojeva u kemiji cementa……6
2.1.4. Portland cement……6
2.1.5. Kemijski sastav cementa……7
2.1.6. Mineralne faze portland cementnog klinkera……8
2.1.7. Fizikalna svojstva cementa……11
2.1.8. Hidratacija portland cementa……11
2.1.9. Produkti hidratacije i struktura očvrsnule cementne paste……15
2.1.10. Održivost cementa……18
2.2. DODACI ZA CEMENTNE KOMPOZITE……19
2.2.1. Superplastifikatori……20
2.2.1.1. Mehanizam djelovanja superplastifikatora u cementnom kompozitu……22
2.2.1.2. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa i mikrostruktura očvrsloga cementnog kompozita……24
2.2.1.3. Primjena i metode uporabe superplastifikatora……25
2.2.2. Plastifikatori……26
2.2.2.1. Utjecaj plastifikatora na hidrataciju portland cementa……27
2.2.2.2. Primjena plastifikatora……28
3. EKSPERIMENTALNI DIO……30
3.1. MATERIJALI……30
3.2. PRIPREMA CEMENTNE PASTE U MJEŠALICI……30
3.3. EKSPERIMENTALNE METODE……30
3.3.1. Određivanje standardne konzistencije……30
3.3.2. Određivanje početka i kraja vezanja……32
3.3.3. Određivanje čvrstoće……33
3.3.3.1. Priprema uzoraka za određivanje čvrstoće……33

3.3.3.2. Određivanje čvrstoće na tlak……35
3.3.4. Termogravimetrijska analiza……..……..36
3.3.5. Rendgenska difrakcijska analiza…….37
4. REZULTATI……..……40
4.1. STANDARDNA KONZISTENCIJA……...40
4.2. ISPITIVANJE TLAČNE ČVRSTOĆE……....43
4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA...……..…....47
4.4. TERMOGRAVIMETRIJA……...50
5. RASPRAVA……..……..53
6. ZAKLJUČAK……..……57
7. LITERATURA……58
8. ŽIVOTOPIS……60

1. UVOD

Poznavanje građevnih materijala znači poznavanje tehnoloških postupaka za njihovo dobivanje i preradu, poznavanje kemijskog sastava prije uporabe, za vrijeme ugradnje kao i poznavanje svih bitnih promjena koje mogu nastati na ugrađenom građevinskom materijalu.
Potrebna su velika sredstva za popravak i održavanje građevnih konstrukcija, pa je zato opravdana potreba za točnom karakterizacijom očvrslih cementnih kompozita kako bi se spriječili uzroci ubrzanog propadanja i odgovornosti svih sudionika u postupku projektiranja i izgradnje. Da bi se zadovoljili sve veći zahtjevi investitora o kvaliteti i ciljanoj namjeni koriste se različiti aditivi koji modificiraju svojstva svježeg ili očvrslog betona.
Uporaba aditiva mora biti gospodarski opravdana uštedom skupljih konstituenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Uporaba aditiva je opravdana i u slučajevima kada se ni na koji drugi način ne mogu postići tražena svojstva očvrslog betona.
Složeni utjecaj komercijalnog superplastifikatora i plastifikatora na svojstva očvrslog cementnog kompozita istražen je u ovom radu.

2. OPĆI DIO

2.1. CEMENT

Cement je hidraulično građevno vezivo koje samostalno očvrsne na zraku i pod vodom[1]. Riječ cement dolazi od latinskog naziva koji su u vrijeme Rimskog carstva označavale pojam veziva ili žbuke, caedre – lomiti; lapidem – kamen

Cement je praškasti materijal, koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u očvrslu cementnu pastu ili cementni kamen. Time postepeno razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva, koja omogućavaju, da poveže zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona. Obzirom na različite karakteristike veziva koje su potrebne u građevinarstvu, postoji veliki niz vrsta cementa. Najvažniji je portland cement koji u obliku betona sve više iz uporabe istiskuje ciglu i kamen. Ako cement ne sadrži nikakvu oznaku, u praksi se zna da on predstavlja portland cement[2]. U procesu transformacije od osnovnih sirovina (gline i vapnenca) do 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 očvrslu ili hidratiziranu cementnu pastu[3].



Slika 1. Cement[4]

2.1.1. Povijest i proizvodnja cementa

Cement je nastao prije najmanje 12 milijuna godina. Prirodni cement se stvarao dok je Zemlja prolazila kroz razdoblje intenzivnih geoloških promjena. Ljudi su na početku koristili upravo taj prirodni cement, a s vremenom su otkrili i kako napraviti cement iz drugih materijala. Stari Rimljani razvili su beton koji se mogao postavljati ispod vode (hidraulični cement). Njihova posebna mješavina sadržavala je vapno i vulkanski pepeo. Taj je beton tako čvrst da mnoge njihove građevine, mostovi i ceste postoje još i danas, 2000 godina nakon što su izgrađeni[5]. Prvi pravi beton sličan današnjem proizvodili su još oko 300 godina prije nove ere stari Rimljani koristeći za vezivno sredstvo pucolanski cement iz Puzzola kraj Napulja. Takvim su betonom izgradili mnoge puteve, podigli rimske toplice, Colosseum i Pantheon u Rimu kao i akvedukt Pont du Gard u južnoj Francuskoj[6]. Englez James Parker 1796. godine patentira prirodni hidraulični cement dobiven pečenjem grumenja nepročišćenog vapnenca koji sadrže glinu. To je poznato kao Parkerov cement ili rimski cement te se početkom 19. stoljeća u Francuskoj počinje koristiti cement sličan rimskom cementu. Englez Joseph Aspdin 1824. godine patentirao je cement pečenjem fino mljevene krede s glinom u prahu u peći za vapno, sve do odstranjivanja ugljikovog dioksida (CO_2). Nakon toga je samljeo sinterirani proizvod i nazvao ga portland cement, prema visokokvalitetnom crvenkastožutom kamenu iz Portlanda u Engleskoj[5,7]. Sredinom 19. stoljeća Isaac Johnson je objavio da je sirovine iz portland cementa uspio spaliti na temperaturama za proizvodnju klinkera. Krajem 19. stoljeća dolazi do razvoja rotacijskih peći (T. Johnson), počinje se dodavati gips pri mljevenju klinkera, uveden je kuglični mlin za mljevenje cementa te su standardizirani osnovni testovi na cementu. Francuz Henri Le Chatelier 1887. godine odredio je omjer oksida radi pripreme pravilne količine vapna za proizvodnju cementa. Komponente je nazvao alit (trikalcij silikat), belit (dikalcij silikat) i celit (tetrakalcij aluminoferit). Ustvrdio je kako očvršćivanje nastaje formiranjem kristalnih proizvoda, koji nastaju reakcijom cementa i vode. Sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog stoljeća prvi put su uvedena vlakna kao cementna ojačavala te superplastifikator kao aditiv cementu.

Danas se smatra da se cement najviše upotrjebljava kao materijal u svijetu. Godišnja svjetska potrošnja cement je između 500 i 2000 kg po stanovniku. Industriju cementa karakterizira velika potrošnja sirovine, velika potrošnja toplinske energije po jedinici proizvoda, ali i uporaba različitih otpadnih materijala iz ostalih industrija. Proizvodnja cementa raste, 2006.

godine svjetska proizvodnja cementa je bila 2,6 milijarde tona, 2010. godine je iznosila 3,3 milijarde tona, a 2013. godine je porasla na 4 milijarde tona.
Najveću proizvodnju cementa u svijetu zauzima Kina. U Kini je 2010. godine proizvedeno 1,8 milijardi tona cementa što je činilo okvirno 56 % ukupne proizvodnje u svijetu. Iduće godine je proizvodnja porasla na 57,3 %, a 2013. godine je činila 58,6 % svjetske proizvodnje.
Cementna industrija u svijetu i u Europi zapošljava veliki broj ljudi i ostvaruje odlične prihode[1].

2.1.2. Podjela cementa

Cementi se prema svojem mineralnom sastavu dijele u dvije skupine:

- silikatni cement
- aluminatni cement[8]

Silikatni cementi dobivaju se pečenjem lapora i vapnenca. Najznačajniji iz skupine silikatnih cementa je portland cement, koji služi i kao baza za proizvodnju metalurških, pucolanskih i supersulfatnih cementa. Jedna od vrsta portland cementa je i bijeli portland cement koji se dobiva pečenjem kaolina i vapnenca.
Aluminatni cementi dobivaju se pečenjem boksita i vapnenca. Koriste se pri izradi vatrostalnih betona, kao i pri betoniranju na vrlo niskim temperaturama[9].

Tehnički propis za cement za betonske konstrukcije je dokument koji propisuje tehnička svojstva i druge zahtjeve, te potvrđivanje sukladnosti za cement koji se ugrađuje u betonske konstrukcije. Prema ovom propisu u Hrvatskoj razlikujemo sljedeće vrste cementa:

- portland cement opće namjene
- cement niske topline hidratacije
- bijeli cement
- sulfatno otporni cement
- kalcijev aluminatni cement[10]

2.1.2.1. Podjela cementa prema općim namjenama

Uz klinker kao osnovni konstituent cementa, za proizvodnju različitih vrsta cementa primjenjuju se i sljedeći mineralni dodaci:

- granulirana zgura visoke peći (S)
- silicijska prašina – SiO_2 (D)
- pucolanski materijali – prirodni (P) i kalcinirani (Q)
- leteći pepeo – silicijski (V) i kalcijski (W)
- pečeni škriljevac (T)
- vapnenac (L i LL)

Ovisno o međusobnom omjeru klinkera i drugih dodataka u portlandskom cementu, razlikuju se 5 glavnih vrsta cementa opće namjene:
CEM I – portlandski cement
CEM II – portlandski cement s miješanim dodatkom
CEM III – cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement)
CEM IV – pucolanski cement
CEM V – miješani cement

Navedene vrste se dijele na podvrste, ovisno o udjelu klinkera i upotrebe jednog ili više dodataka. Cement CEM I ima samo jednu podvrstu, a ona se sastoji od 95-100 % portland cementnog klinkera i 0 – 5 % dodatnih sastojaka. Ostale vrste (CEM II do CEM V), osim klinkera sadrže više dodataka (npr. pucolan, leteći pepeo, SiO_2 prašina) zbog postizanja željenih hidratacijskih svojstava, koja zbog specifičnih hidratacijskih i pucolanskih svojstava sličnih cementu, poboljšavaju njegova svojstva i/ili smanjuju troškove proizvodnje cementa[1].

2.1.3. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa spojevi se označavaju pomoću kratica za okside koji tvore te spojeve. U tablici 1. navedeni su oksidi i minerali te njihove skraćenice.

Tablica 1. Skraćeno označivanje oksida i osnovnih minerala portland cementa[11]

Oksidi	Oznaka	Minerali	Oznaka
CaO	C	$3CaOxSiO_2$	C_3S
SiO_2	S	$2CaOxSiO_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3CaOxAl_2O_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4CaOxAl_2O_3xFe_2O_3$	C_4AF
MgO	M	$4CaOx3Al_2O_3xSO_3$	$C_4A_3\hat{S}$
SO_3	$\hat{S}$	$3CaOx2SiO_2x3H_2O$	$C_3S_2H_3$
H_2O	H	$CaSO_4x2H_2O$	$C\hat{S}H_2$
C – S – H		složeni kalcijev silikat hidrat promjenjiva sastava	

2.1.4. Portland cement

Portland cement (PC) je hidrauličko vezivo koje se dobiva finim mljevenjem portland cementnog klinkera. Tijekom mljevenja dodaje se određena količina sadrovca (gips: $CaSO_4$ x $2H_2O$) radi reguliranja vremena vezanja[2].

Osnovni sastojci portland cementnog klinkera su kalcijev oksid (CaO) i silicijev dioksid (SiO_2). Oba sastojka postoje u prirodi u relativno velikim količinama, i to u različitim oblicima. Izvor kalcija je kalcijev karbonat ($CaCO_3$) kao što su vapnenac, kreda i lapor, dok se kao izvor silicija najčešće koriste glina i škriljac.

Proizvodnja cementa zahtjeva velike količine sirovina, tako da su tvornice obično smještene u blizini izvora jedne od ovih dviju komponenti. Sirovine sadržavaju i druge bitne sastojke. Glina, npr., sadržava okside aluminija, željeza, magnezija, natrija i kalija. Oksidi željeza i aluminija znatno utječu na proizvodnju i sastav cementa. Oni omogućavaju formiranje kalcijevih silikata na puno manjim temperaturama nego što bi inače bilo potrebno. Ukoliko u sirovini nema dovoljno minerala željeza i aluminija, oni se tijekom proizvodnje dodaju sirovini u obliku sekundarnih materijala kao što su boksit i

željezna rudača. Rezultat toga je da PC klinker također sadrži kalcijeve aluminate i aluminoferite[1].

Portland cement, osim klinkera i gipsa, može sadržavati i tvari koje same nemaju hidrauličnih svojstava (npr. troska visoke peći, pucolani, leteći pepeo), ali fino samljevene reagiraju s kalcijevim hidroksidom ($Ca(OH)_2$) iz cementa i također očvršćuju u reakciji s vodom. Te tvari, osim za uštedu, služe za poboljšanje nekih svojstava cementa, npr. za smanjenje topline hidratacije ili povećanje otpornosti prema sulfatima[12].

2.1.5. Kemijski sastav cementa

Približni kemijski sastav portland cementnog klinkera koji se pretpostavlja prikazan je u tablici 2. Glavni oksidi CaO i SiO_2 su u približnom omjeru 3:1.

Tablica 2. Kemijski sastav portland-cementnog klinkera[11]

Sastojak	w (mas.%)
CaO	58-67
SiO_2	16-26
Al_2O_3	4-8
Fe_2O_3	2-5
$Na_2O + K_2O$	0-1
MgO	1-5
Mn_2O_3	0-3
SO_3	0,1-2,5
P_2O_5	0-1,5
TiO_2	0-0,5
Gubitak žarenjem	0-0,5

Slobodni kalcijev oksid (CaO) u portland cementu je najnepoželjniji sastojak cementa, a nastaje kod nepravilnog omjera sirovina, nepravilnog miješanja i homogenizacije te nedovoljnog vremena ili nedovoljne temperature u peći. Kao takav, može prouzročiti pukotine u očvrsnuloj cementnoj pasti.

Dio magnezijevog oksida (MgO) u portland cementnom klinkeru (npr. do 2 %) može ući u čvrstu otopinu s različitim mineralima, a preostali dio se javlja kao kristalizirani MgO koji se još naziva periklas. Hidratacija periklasa u magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$) je spor i ekspanzivan proces koji pod određenim uvjetima može prouzročiti pukotine u očvrsnuloj cementnoj pasti. MgO i CaO formiraju kubičnu strukturu s magnezijevim, odnosno kalcijevim ionom okruženim sa šest iona kisika u pravilni oktaedar. Veličina iona Mg^{2+} je takva da su ioni kisika u strukturi MgO u bliskom kontaktu i ioni Mg^{2+} su gusto složeni u međuprostoru. Kod strukture CaO, veličina iona Ca^{2+} je veća , ioni kisika su razdvojeni tako da ioni Ca^{2+} nisu dobro složeni. Posljedica toga je da je kristaliziran MgO puno manje reaktivan u kontaktu s vodom nego kristalizirani CaO nastao u istim temperaturnim uvjetima u peći. Zbog toga veća količina kristaliziranog CaO može prouzročiti pukotine, dok ista količina kristaliziranog MgO neće biti štetna. Ta pojava se naziva nepostojanost volumena[1].

Kod pečenja sirovine, gubitak žarenjem predstavljaju tri sastojka koji izlaze iz mase ovim redoslijedom:

- vlaga
- kristalna voda
- CO_2

Vlaga i kristalna voda ulaze u minimalnim količinama u sastav cementa. Ugljikov dioksid (CO_2) može biti i u znatnijim količinama, a uzrok je u loše vođenom tehnološkom procesu koji daje vapno koje hidrolizira, veže CO_2 iz atmosfere i stvara karbonat. To nema nekih loših posljedica za beton, ali kao inertan materijal snižava hidrauličnu vrijednost cementa[2].

2.1.6. Mineralne faze portland cementnog klinkera

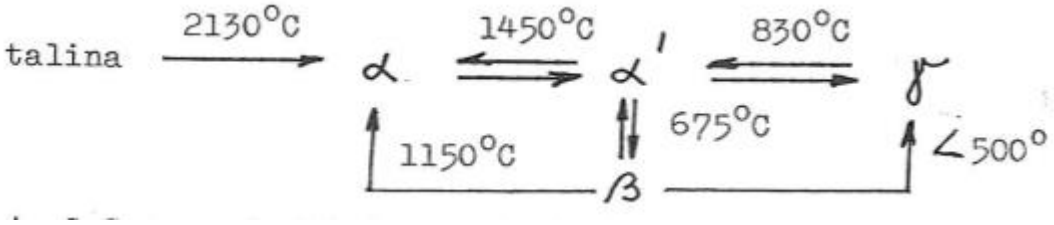
Obični portland cementni klinker sadrži 4 glavne mineralne faze: alit (C_3S), belit (C_2S), aluminat (C_3A) i ferit (C_4AF),odnosno aluminatna i feritna faza.. Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi, već su „onečišćeni“ ugradnjom stranih, izomorfnih iona. Ako neka čista faza ima više polimorfnih oblika onda se ugradnjom „onečišćenja“ formiraju supstituirane polimorfne modifikacije.

Alit C_3S (3CaO x SiO_2)

Alit je najzastupljeniji mineral u portland cementnom klinkeru (40 – 80 %) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. C_3S se formira reakcijom C_2S i CaO iznad 1250 °C jer ispod te temperature dolazi do raspada na C_2S i CaO[11].
Stabilan je na temperaturama između 1200 – 1900 °C. Kod hidratacije razvija toplinu (50 %) i daje slobodno vapno pa su zato alitni cementi osjetljiviji na štetno djelovanje kiselina. Za alit je karakteristična brza hidratacija i očvršćivanje. Doprinosi ranoj čvrstoći već nakon sedam dana, a maksimalnu čvrstoću postiže nakon mjesec dana.

Belit β -C_2S (2CaO x SiO_2)

Dikalcij silikat (2CaO x SiO_2) je poznat u 4 modifikacije: α-C_2S , α'-C_2S, β-C_2S i γ-C_2S (slika 2).
Jedino je β-C_2S uobičajeni sastojak portland cementnog klinkera i nalazi se u manjoj količini u odnosu na alit (do 30 %).



Slika 2. Polimorfne modifikacije belita

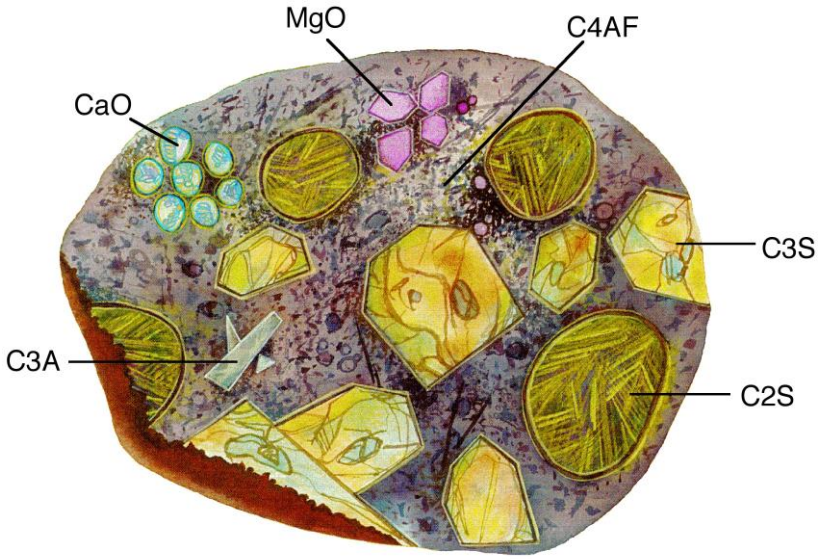
Stabilan je između 675 °C i 1150 °C. Karakterizira ga mala toplina hidratacije, sporo vezivanje i očvršćivanje, ali je važan za kasniji prirast čvrstoće. Nakon mjesec dana postigne deseti dio konačne čvrstoće, a tek nakon godinu dana čvrstoću kao alitni cementi. β-C_2S je metastabilna faza na sobnoj temperaturi, a dobiva se hlađenjem α' – modifikacije pri 675 °C. Pri nižim temperaturama prelazi u γ – oblik koji ponovnim zagrijavanjem ne može više prijeći u β-C_2S[2]. Polimorfne modifikacije C_2S se mogu stablizirati ugradnjom različitih „minor" elemenata (do 4 mas.%) kao što su Mg, Al ili K, a nalaze se u sirovini za proizvodnju portland-cementnog klinkera[11].

Aluminat C_3A ($3CaO \times Al_2O_3$)

Za razliku od C_3S-a i C_2S-a, "čisti" trikalcij - aluminat, C_3A, nema polimorfnih modifikacija. U velikom temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacije nastaju ugradnjom "minor elemenata" (Na,Si,Fe,Mg).
Trikalcij – aluminat (C_3A) trenutačno reagira s vodom, ali nema izražene hidrauličke karakteristike. Doprinosi ranoj čvrstoći.

Ferit C_4AF ($4\ CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$)

Pod alumo - feritnom fazom podrazumijeva se čvrsta ili kruta otopina sastava $C_2A_xF_{1-x}$ u kojoj x može varirati od 0 do 0.7, odnosno to je čvrsta otopina C_2F - C_2A sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo - feritna faza uvijek kristalizira rompski, 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 Al_2O_3/Fe_2O_3 stvaraju definirane strukture, a ne čvrste otopine. Takva se promjena događa kod x = 0.33, što odgovara alumo-feritnoj fazi C_6A_2F. Stabilne se strukture mogu očekivati i za sastave C_4AF (x = 0.5) i C_6AF_2 (x = 0.66). Alumo - feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor" elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F, ali sastav može biti i bitno drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje portland-cementnog klinkera[11].
C_4AF ima ulogu topitelja, tali se pri temperaturi od 1410 ^oC. Tijekom hidratacije razvija toplinu, reagira brzo, ali sporije u odnosu na C_3A te korigira loša svojstva alita. Tetrakalcij alumoferit (C_4AF) neznatno utječe na porast čvrstoće cementa[2,11].



Slika 3. Minerali portland cementa[13]

2.1.7. Fizikalna svojstva cementa

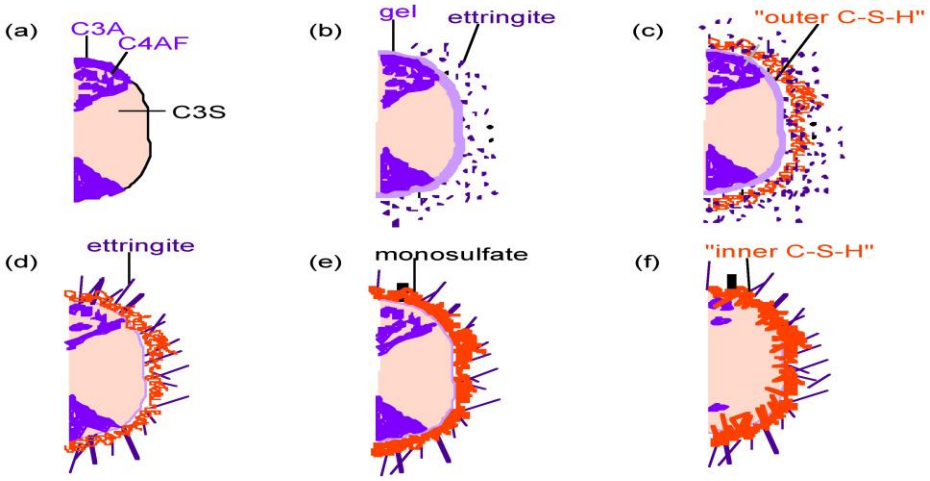
Veličina čestica cementa ovisi o procesu mljevenja, a može se mijenjati ovisno o zahtjevima za cement. Čestice su većinom veličine od 2 do 80 μm, a takvo svojstvo se naziva finoća mliva. Finoća mliva utječe na reaktivnost cementa i razvoj čvrstoće, pa će tako cement veće finoće mliva brže reagirati. Svakako treba uzeti u obzir troškove mljevenja i razvoj topline hidratacije. Finoća mliva cementa može se odrediti prosijavanjem kroz sita veličine 75 μm i 45 μm. Pretpostavlja se da će čestice cementa veće od 45 μm sporo hidratizirati, a veće od 75 μm možda neće uopće do kraja hidratizirati[1]. Radi utvrđivanja točnosti tih pretpostavki trebalo bi se odrediti raspodjelu veličine čestica (granulometrijski sastav) što zahtjeva skupu opremu. Najčešće se u industriji određuje relativna mjera raspodjele veličine čestica cementa iz analize specifične površine po jedinici mase za koju se najčešće koristi Blaineova metoda. Za obični cement se dobivaju vrijednosti od 300 do 500 m^2/kg. Smanjujući veličinu čestica cementa povećava se specifična površina[14].

2.1.8. Hidratacija portland cementa

Hidratacija portland-cementa slijed je kemijskih reakcija koje se odvijaju između sastojaka PC klinkera, kalcijeva sulfata i vode. Na početku procesa hidratacije mješavina anhidritnog portland-cementa i vode počinje se ugušćavati do konačna skrućivanja[15]. Ugušćavanje je

praćeno smanjenjem poroznosti, dok očvršćavanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija.

Hidratacijom molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i omogućavaju njihovo bolje sređivanje u novonastale gel i kristalne strukture[1].



Slika 4. Shema hidratacije cementa:a) nehidratizirani cement, b) hidratizirani cement nakon 10 minuta, c) nakon 10 sati, d) nakon 18 sati, e) nakon 1 -3 dana, f) nakon 2 tjedna[16]

Reakcije kalcijevih silikata i aluminata s vodom su egzotermne, tj. za vrijeme hidratacije razvija se toplina. To je svojstvo nepovoljno kod izrade velikih betonskih blokova gdje temperatura u unutrašnjosti bloka raste, a na površini bloka pada jer se toplina predaje okolini. Takvo stanje dovodi do nastajanja pukotina u betonu. Obzirom da pojedini minerali hidratacijom razvijaju različite količine topline, rješenje tog problema može biti u podešavanju mineralnog sastava cementa. Topline hidratacije pojedinih minerala cementnog klinkera prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Toplina hidratacije glavnih minerala PC klinkera[3]

Mineral	Toplina hidratacije, J/g
C_3S	500
C_2S	260
C_3A	866
C_4AF	420

Hidratacija silikata

Trikalcijev silikat, odnosno alit (C_3S) je glavni sastojak svih vrsta portland cementa. Njegov udio najčešće prelazi 50 % mase svih sastojaka, a zajedno s belitom (C_2S) čini 75-80 mas.% aktivne mineralne komponente u portland cementu[11].

Hidratacijom C_3S i C_2S u portland cementu, nastaju skupine kalcijevih silikat hidrata (C-S-H) koje su strukturno slične, ali s različitim omjerom kalcija i silicija i različitim sadržajem kemijski vezane vode. Obzirom da struktura određuje svojstva, razlike u sastavu kalcijevih silikat hidrata imaju mali utjecaj na fizičke karakteristike. Riječ je o čisto kristalnom materijalu i formama poroznog čvrstog tijela koje pokazuje karakteristike krutog gela. Kemijski sastav kalcijevih silikat hidrata (C –S- H) se razlikuje ovisno o vodocementnom omjeru, temperaturi i stupnju hidratacije, najčešće se označava oznakom C-S-H koja ne određuje fiksni kemijski sastav. Na kraju hidratacije, u stehiometrijskim izračunima približni sastav se pretpostavlja kao $C_3S_2H_3$[1].

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \quad (1)$$

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad (2)$$

Hidratacijom nastaje i kalcijev hidroksid ($Ca(OH)_2$), koji se još naziva portlandit jer ima istu strukturu kao i prirodni mineral.

Obje reakcije su egzotermne, pri čemu je reakcija belita s vodom manje egzotermna u odnosu na reakciju alita s vodom.

Reakcije C_3S i C_2S se razlikuju samo u brzini nastajanja produkata, reakcija belita s vodom se odvija 10-30 puta sporije[11].

Stehiometrijski proračun pokazuje da hidratacijom C_3S nastane 61 % $C_3S_2H_3$ i 39 % kalcijevog hidroksida, a hidratacijom C_2S nastane 82 % $C_3S_2H_3$ i 18 % $Ca(OH)_2$. Iz toga se očekuje da će konačna čvrstoća belitnih cementa biti veća od alitnih. Trajnost cementnih pasti na kiselinsko djelovanje i djelovanje voda s povećanim sadržajem sulfata biti će viša kod cementa sa višim sadržajima C_2S[2]. U slučaju kemijskih djelovanja, pojedini propisi ograničavaju najveći dopušteni udio C_3S u cementu, dok drugi preporučuju uporabu pucolana kako bi se smanjio preveliki udio kalcijevog hidroksida ($Ca(OH)_2$).

Iz navedenih jednadžbi može se izračunati da C_3S i C_2S zahtijevaju 23 % i 21 % vode za potpunu hidrataciju. Dodatkom gipsa, C_3S počinje hidratizirati unutar 1 sata od trenutka dodavanja vode cementu i utječe na završetak vezivanja i rani razvoj čvrstoće hidratizirane

cementne paste. Brzina hidratacije C_3S ima veliku ulogu u proizvodnji portland cementa koji će imati brzi prirast čvrstoće[1].

Hidratacija aluminata

Trikalcijev aluminat (C_3A) odmah reagira s vodom. Hidratacije C_3A i C_4AF se promatraju zajedno, jer uz prisustvo gipsa oni s vodom daju strukturno sličan produkt. Reaktivnost C_4AF je sporija od reaktivnosti C_3A, ali se povećava s dodatkom sadržaja aluminija i sa smanjenjem temperature[2].

Dodatkom gipsa C_3A dolazi do usporavanja reakcije vezanja čime postoje nekoliko teorija koje objašnjavaju taj mehanizam. Prema jednoj teoriji, topljivost C_3A je smanjena u prisutnosti hidroksilnih, alkalnih i sulfatnih iona. Ovisno o koncentraciji aluminata i iona sulfata u otopini, kristalni produkt je kalcijev aluminat trisulfat hidrat ili kalcijev aluminat monosulfat hidrat. U otopini zasićenoj kalcijevim i hidroksilnim ionima dolazi do stvaranja etringita (engl. high-sulfate) koji ima oblik prizmatičnih iglica, dok monosulfat kristalizira u tanke heksagonalne pločice. Kemijske reakcije se mogu prikazati kao:

$$[AlO_4]^- + 3[SO_4]^{2-} + 6[Ca]^{2+}\ H_20 \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} \qquad \text{etringit} \qquad (3)$$

$$[AlO_4]^- + [SO_4]^{2-} + 4[Ca]^{2+}\ H_20 \rightarrow C_4A\hat{S}H_{18} \qquad \text{monosulfat} \qquad (4)$$

Etringit je prvi hidrat koji kristalizira zbog velikog omjera sulfata i aluminata u otopini tijekom prvih 60 minuta hidratacije. Kod običnih cementa koji sadrže oko 5 % gipsa, nastanak etringita utječe na skrućivanje, gubitak obradljivosti, vezivanje i rani razvoj čvrstoće. Kasnije, kada ponestane sulfata i povećanjem koncentracije iona aluminata u otopini zbog obnovljene hidratacije C_3A i C_4AF, etringit postaje nestabilan i postepeno prelazi u monosulfat koji je krajnji produkt hidratacije portland cementa koji sadrži više od 5 % C_3A:

$$C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2C_3A + 22H \rightarrow 3C_4A\hat{S}H_{18} \qquad (5)$$

Gips se dodaje cementu radi sprečavanja trenutnog vezivanja. Optimalna količina gipsa se određuje normiranim postupcima čime se dobiva informacija o najvećoj čvrstoći cementa i najmanjem skupljanju određenoj starosti. Sulfatni ioni usporavaju hidrataciju aluminatne faze, ali ubrzavaju hidrataciju silikata koji su sastavni dijelovi portland cementa jer bi inače industrijski cementi sporije očvršćivali[1].

2.1.9. Produkti hidratacije i struktura očvrsnule cementne paste

U ranoj fazi, nakon miješanja cementa s vodom, prvi produkti hidratacije formiraju površinski sloj na česticama cementa koji sprečavaju daljnje reakcije za vrijeme mirovanja. Vrijeme mirovanja završava u trenutku kada se raskine taj sloj zbog nastanka unutrašnjeg tlaka osmoze ili zbog kristala kalcijevog hidroksida ($Ca(OH)_2$), ili oboje, omogućavajući brži nastavak hidratacije.

Očvrsla portland cementna pasta, koja nije u potpunosti hidratizirana, kompozit je sastavljen od:

- amorfne mase , uglavnom C –S – H faze, s malim nepravilnim vlaknastim česticama, od kojih su neke čvrste, neke su šuplje, a neke plosnate, obično duljine 0,5 do 2 μm i promjera manjeg od 0,2 μm, s vrlo velikom specifičnom površinom(~200 000 m^2/kg) koja je tisuću puta veća od čestica cementa koje su ušle u reakciju
- velikih heksagonskih kristala kalcijevog hidroksida ($Ca(OH)_2$ razbacanih u vlaknastoj matrici
- AF_t i AF_m produkata
- nehidratiziranih dijelova čestica cementa
- kapilarnih pora – neispunjenih dijelova između zrna cementa
- vodene otopine[1,11].

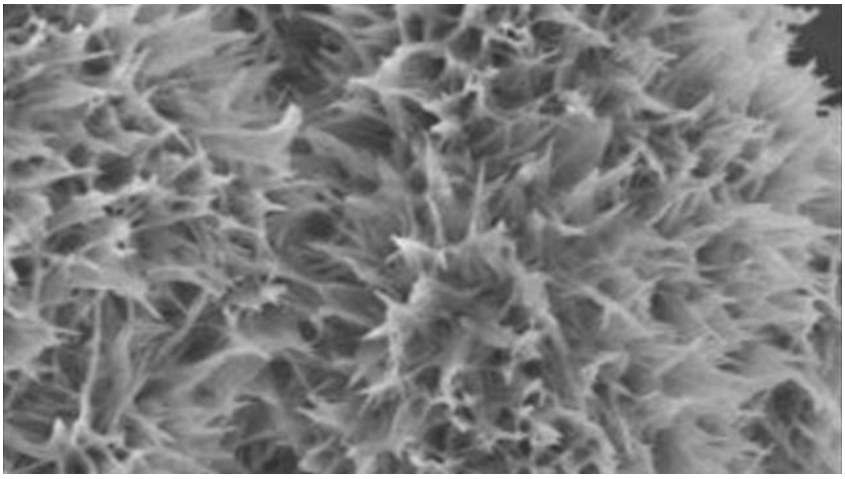
Kompletno hidratizirana čvrsta portland cementna pasta ne sadrži nehidratizirane dijelove cementa kao i vodenu fazu jer se smatra da vodena faza nije uključena u produkte hidratacije.

Pri hidrataciji u cementnoj pasti, kod normalne temperature i srednjeg v/c omjera formira se C-S-H produkt sa strukturom uređenom u kratkim sekvencijama. C-S-H produkt iz komercijalnih portland cementa sadrži znatne količine "nečistoća", tj. drugih oksida koji s C-S-H tvore krute otopine. Poznato je i da se sulfati inkorporiraju u strukturu C-S-H, čime se smanjuje količina sulfata raspoloživa za druge reakcije. Slično vrijedi i za okside aluminija i željeza te alkalija, stoga je sastav C-S-H produkta dosta varijabilan.

Sadržaj vode u C-S-H produktu može znatno varirati, a razlog tome jest što ne postoji oštra razlika između vode koja je sastavni dio C-S-H strukture i vode koja je prisutna u mikroporama ili u višeslojno adsorbiranim slojevima. Stalna interakcija između vode i C-S-

H uzrokuje poteškoće pri određivanju gustoće, specifične površine te veličinske raspodjele pora. Dokazano je da se uklanjanjem vode u tijeku postupaka sušenja može znatno promijeniti mikrostruktura C-S-H produkta. Dio je tih promjena reverzibilan, ali dio može biti ireverzibilan. Da bi problem bio ublažen, uveden je postupak zamjene vode s organskim otapalom. Poželjno je otapalo s nepolarnim molekulama (npr. dioksan).

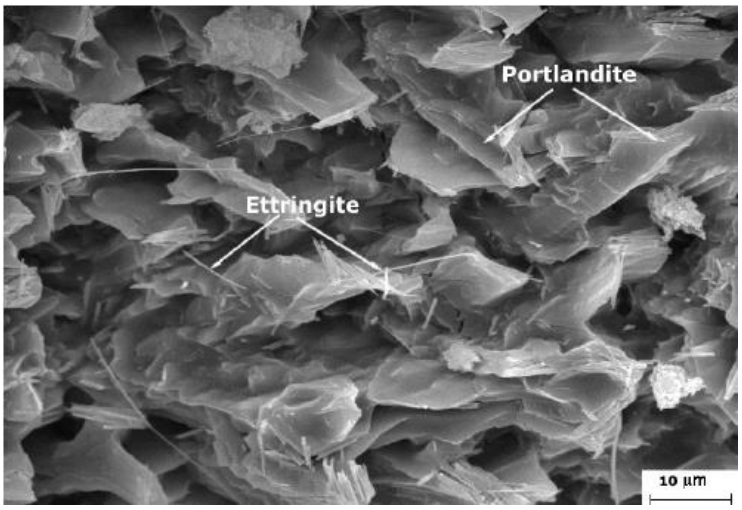
C-S-H produkt karakterizira i stanje polimeriziranosti silikatnih aniona, te se promjene u polimeriziranosti silikatnih aniona, zbog njegove gotovo amorfne strukture, obično prate kemijskim metodama ili metodom nuklearne magnetske rezonancije[11].



Slika 5. SEM prikaz C-S-H gela[17]

Poroznost gela pri potpunoj hidrataciji dostiže najmanju vrijednost od 28 %[1].

Kalcijev hidroksid ($Ca(OH)_2$) u hidratiziranoj portland-cementnoj pasti prisutan je najvećim dijelom kao kristalična faza. Kristali $Ca(OH)_2$ masivne su, heksagonske pločice (slika 6), koje su za dva ili tri reda veličina veće od čestica C-S-H. Kristali kalcijeva hidroksida ($Ca(OH)_2$) rastu unutar pora koje su ispunjene otopinom, a u nekim su slučajevima potpuno urasli u djelomično hidratizirana zrnca. Na rast i morfologiju kristala utječu i temperatura, te prisutnost dodataka za beton[11].



Slika 6. SEM prikaz $Ca(OH)_2$ i etringita[18]

Kalcijev monosulfo-aluminat hidrati, znani kao AF_m faze, kristalične su faze, slojevite strukture, sa slojem empirijskog sastava $[Ca_2M(OH)_6]^+$, gdje M označava Al^{3+} ili Fe^{3+}. Osim kod faza koje su nastale jakom dehidracijom, uz svaki Ca-ion vezana je, koordinacijskom vezom, molekula vode tvoreći $[Ca_2M(OH)_6*2H_2O]^+$. Slojevi su međusobno povezani tako da oblikuju šupljine okružene molekulama koordinirano vezane vode, i koje sadrže ravnotežni anion ili dodatnu vodu ili pak oboje. Sadržaj vode u AF_m fazama, tj. $C_3A.CaSO_4$ x H_2O i C_3FCaSO_4 x H_2O je varijabilan. Vrijednost „x“ može biti 12, 14, 16 ili 18, a ovisna je o vrsti aniona[11].

Zbog otežane difuzije vode kroz produkte hidratacije prema nehidratiziranom cementu nije moguća potpuna hidratacija čestica cementa većeg promjera od 50 μm.

Prostor koji zauzima slobodna voda u cementnom kompozitu može se smatrati pornim prostorom. Zbog toga na poroznost cementnih kompozita utječe v/c omjer. Smanjenjem vodocementnog omjera smanjuje se ukupni volumen pora, kao i njihova veličina.

Volumen produkata hidratacije je okvirno dva puta veći od volumena nehidratiziranog cementa i 2/3 početnog volumena nehidratiziranog cementa i vode koja se troši u reakciji.

2.1.10. Održivost cementa

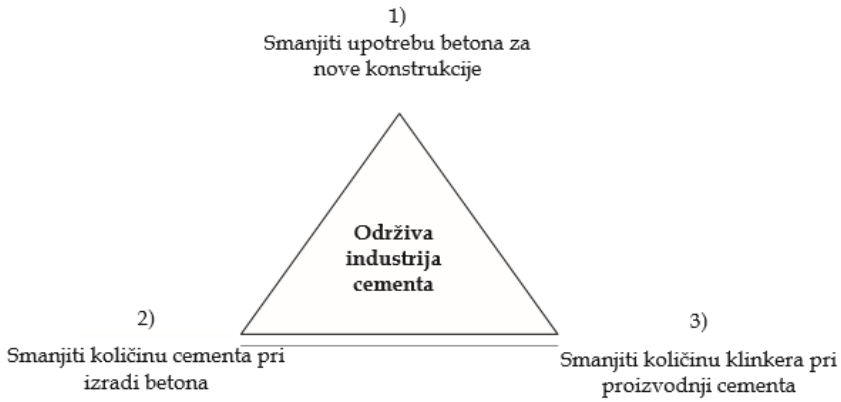
Prosječni sastav cementa čini okvirno 83 % portland cementnog klinkera, 15 % gipsa i 12 % sporednih sastojaka (pucolani, zgura, vapnenac)[19].

Cement kao osnovni i nezamjenjivi građevni materijal ima masovnu upotrebu, čija je proizvodnja u svijetu dosegla 1,5 milijarde tona, dok je beton danas najšire upotrebljavani konstrukcijski materijal[20].

Proizvodnja cementa je tehnologija koju prati veliki utrošak sirovine i energije kao i prirodnih resursa. Uz to ona je i potencijalni zagađivač okoliša. No, cementnu industriju unazad nekoliko godina prati i trend razvoja zaštite okoliša, prvenstveno smanjenje emisije štetnih plinova, te zbrinjavanjem otpada.[20,21,22]

Visoka potrošnja toplinske energije u proizvodnji cementa, sadržana je upravo u proizvodnji klinkera. Činjenica da se oko 50 % utrošene električne energije u proizvodnji cementa troši na mljevenje cementa, najvećim dijelom klinkera, također daje prednost zamjeni dijela klinkera s nekim dodacima. Na primjer, zamjenom 30 % portland cementa u betonu letećim pepelom smanjiti će sadržaj energije cementnog materijala za gotovo isti iznos. Granulirana zgura visokih peći može se rabiti za zamjenu čak i većeg iznosa cementa u betonu[23].

Emisija stakleničkih plinova iznosi 1 kg po 1 kg portland cementa proizvedenog u postrojenjima s uobičajenom opremom. Unaprjeđenjem učinkovitosti izgaranja i poboljšanjem operativne učinkovitosti mogu se postići znatna smanjenja emisije CO_2. Smanjenje emisije CO_2 može se postići i korištenjem otpadnih guma, ostataka drveta i otpada od petrolejskih proizvoda kao goriva u rotacijskim pećima. Jedna od mogućnosti smanjenja emisije CO_2 je i uporaba miješanih cementa u kojima je dio portland cementnog klinkera zamijenjen nus-proizvodima kao što su leteći pepeo nastao izgaranjem ugljena u termoelektranama ili zgura koja nastaje pri proizvodnji željeza. No, mogućnosti proizvodnje takvog cementa ovisi o raspoloživosti materijala za zamjenu portland cementnog klinkera. Na slici 7. prikazane su mogućnosti smanjena emisije CO_2 u industriji cementa te plan za smanjenje potrošnje cementa do 2030. godine.



Slika 7. Mogućnosti smanjenja emisije CO_2 u industriji cementa[19]

2.2. DODACI ZA CEMENTNE KOMPOZITE

U prošlosti, Rimljani su pri građenju upotrebljavali različite dodatke betonu . Tako je u povijesti poznata primjena mlijeka, jaja, melase, kuhanih banana i soka kaktusa, za izvedbu štukatura na povijesnim građevinama[1]. U Požegi je primjerice u 18. stoljeću za izvedbu kužnog pila kipar Gabriel Granici kao vezivno sredstvo mramornom pijesku dodao 2 000 jaja (slika 8).



Slika 8. Kužni pil u Požegi[24]

Kemijski dodaci (aditivi) su tvari koje, dodane u svježu mješavinu tijekom miješanja ili transporta, modificiraju svojstva svježeg ili očvrslog betona, morta ili cementne paste[25]. Dodaju se obično u promilima ili postocima od udjela cementa u mješavini, jer vrlo efikasno kemijskim ili fizikalnim djelovanjem mijenjaju svojstva cementne paste[26].

Uporaba aditiva mora biti gospodarski opravdana uštedom skupljih konstituenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Uporaba aditiva je opravdana i u slučajevima kada se ni na koji drugi način ne mogu postići tražena svojstva očvrslog betona.
Danas se više od 70% betona proizvodi s aditivima. Kao aditivi se koriste površinski aktivne tvari, topljive kemikalije i praktično netopljivi minerali, koji svojim sastavom i načinom fizikalnog i /ili kemijskog djelovanja utječu na svojstva betona.

Prema namjeni se aditivi dijele na:

- superplastifikatore
- plastifikatore
- ubrzivače vezanja i očvršćivanja
- usporivače vezanja
- dodatke protiv smrzavanja
- aerante i druge

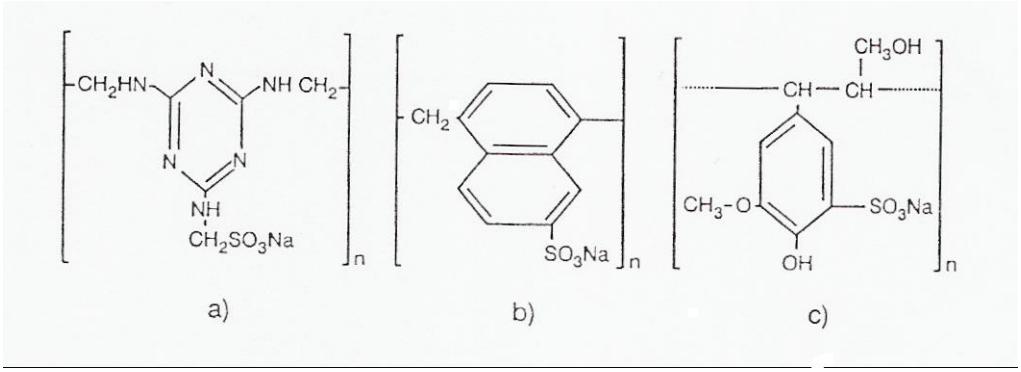
2.2.1. Superplastifikatori

Superplastifikator je dodatak koji omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da pri tome ne mijenja njezinu obradivost ili koji omogućava veliko poboljšanje obradljivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini. Superplastifikator može istodobno izazvati i oba spomenuta učinka. Aktivne supstancije superplastifikatora daju efekte (bolje ili slabije) na svim cementnim kompozitima.
Superplastifikatori se smatraju novijom klasom kemijskih dodataka kojih je najznačajnija karakteristika omogućavanje smanjenja vode za pripremu betona do približno 30 %[11].

Superplastifikatori prema kemijskom sastavu dijele se u 4 grupe:

- sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF)
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF)
- modificirane lignosulfonate (MLS)
- ostale tipove superplastifikatora (esteri sulfonskih kiselina itd.)

Superplastifikatori svih ovih grupa organski su spojevi. Građevne jedinice za prve tri grupe superplastifikatora prikazane su na slici 9:



Slika 9. Reprezentativni segmenti polimera iz kemijskog sastava superplastifikatora: a) sulfonirani melamin-formaldehidni kondenzati (SMF), b) sulfonirani melamin – formaldehidni kondenzati (SNF), c) modificirani lignosulfonati (MLS)[11]

Osnovna jedinica sulfoniranih melamin - formaldehidnih kondenzata (SMF), uključuje heterociklični triazinski prsten, koji je preveden u triamino derivat pod nazivom „melamin“ (2,4,6 – triamino – 1,3,5 – triazin) , a ovaj sulfoniran i kondenziran s formaldehidom. Prosječna molekulna masa SMF-kondenzata, koji se rabi kao superplastifikator, kreće se oko 30 000.

U kemijskom sastavu aktivne supstancije sulfoniranih naftalen-formaldehidnih kondezata sadržan je naftalenski prsten koji je najprije sulfoniran (pretežito u *β*-položaj), a zatim kondenziran s formaldehidnom i preveden u natrijevu sol. SNF-kondezat za dobar superplastifikator treba uključivati više od 10 osnovnih građevnih jedinica u jednu molekululanac. Kraći kondenzati daju slabiji učinak plastificiranja i uvlače zrak u tijeku pripreme svježe betonske mješavine.

Osnovna jedinica lignosulfonata jest molekula supstituiranog fenil-propana s hidroksilnim, metoksi, karbonilnim i sulfonskim skupinama. Molekulska masa lignosufonata varira od 100 do 100 000. Sirovina za dobivanje MLS jest otpadna podlužnica iz proizvodnje celuloze, koja sadrži mnogo spojeva (raznih šećera itd.). Takav materijal (koji ovdje ima ulogu sirovine) nužno je korektno doraditi radi uklanjanja nepoželjnih sastojaka koji bi inače izazivali jako aeriranje svježeg betona ili morta, kao i retardaciju vezanja cementa[11].

2.2.1.1. Mehanizam djelovanja superplastifikatora u cementnom kompozitu

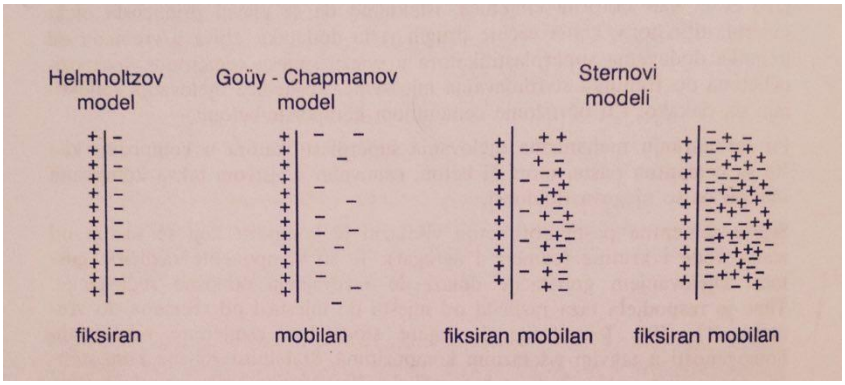
Pri razmatranju mehanizma djelovanja superplastifikatora u kompozitu kao što su cementna pasta/mort/beton osnovnim svojstvom takva kompozita smatrat će se njegova fluidnost. Cementni materijal je višefazni kompozit koji se sastoji od zraka, vode i krutine (cement i agregat). Te su komponente različitih gustoća. Djelovanjem gravitacije dolazi do razdvajanja, odnosno segregacije. Time je raspodjela faza različita od mjesta do mjesta i od vremena do vremena[27,28].

Promatra li se samo svježa cementna pasta, gledano na mikrorazini, razlikuju se ove sile: kapilarne sile, sile flokulacije, steričke smetnje, efekt dvostrukog sloja i, napokon sile u otopini.

Kapilarne sile (za čestice veličine 1 do 0,1 mm) imaju istaknutu ulogu u kapilarama koje nastaju nakon miješanja cementa s vodom toliko dugo dok u pasti nema suviška vode. Kapilarne sile osnova su za postojanje koherentne mase.

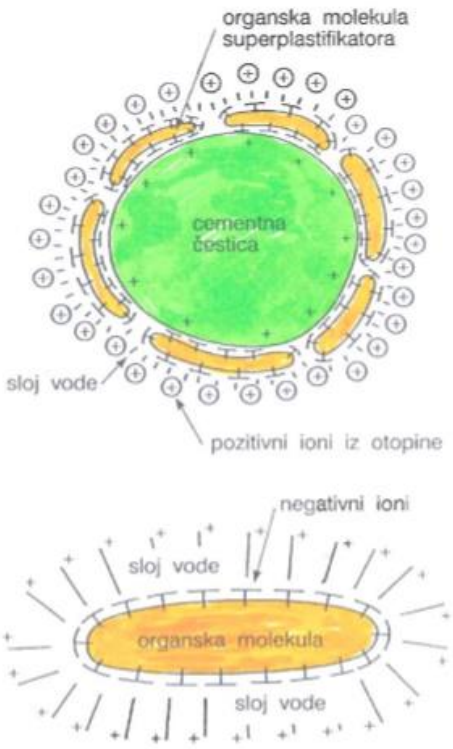
Flokulacijske se sile (za čestice veličine 0,1 do $2x10^{-4}$ mm) pojavljuju zbog toga što je površina kristalnih tvari električki nabijena, napose na oštrim uglovima pa se mjesta suprotnih naboja, ako dođu dovoljno blizu, privlače. Flokulacija je pojačana tekućinama koje imaju malu moć ionizacije.

Koloidne sile (za čestice veličine $2x10^{-4}$ do 10^{-6} mm) posebno su važne. U tekućinama velike ionizirajuće moći, kao što su voda i alkoholi, dominantnu ulogu imaju repulsivne sile od tzv. dvostrukog sloja. Adsorpcijom molekula vode i preferiranih iona za pojedine kristalne čestice pojavljuje se površinski sloj. On može biti pozitivan ili negativan. Zbog njega dolazi do privlačenja iona iz otopine koji imaju suprotan naboj i na taj način se oblikuje dvostruki sloj. Prvi sloj adsorbiranih iona vrlo je čvrsto vezan za koloidnu česticu. Razlika potencijala između vanjske površine (strane) fiksiranoga ionskoga sloja i potencijala okolnoga dispergirajućeg medija (u kojem je koloidna čestica dispergirana) je elektrokinetički potencijal koji se naziva i zeta potencijalom. Zeta potencijal je istog naboja koji imaju čvrsto vezani ioni[11].



Slika 10. Shematski prikaz modela za električni dvostruki sloj[29]

Svježa cementna pasta je višefazni sustav i vrlo je važno održati homogenost (spriječiti segregaciju) takvog sustava. Homogenost možemo održati samo pravilnim "korištenjem" sila (flokulacijske i koloidne) između svih faza i čestica. U praksi se to postiže dodatkom tvari koje deflokuliraju i dodatkom velikih molekula koje se vežu na čestice cementa, tj. dodatkom superplastifikatora. Dodatkom superplastifikatora dolazi do disperzije većih nakupina cementnih čestica u manje, a time se smanji i udio vode koji je bio zadržan u tim aglomeratima, pa sada za istu obradljivost treba manja količina vode. Uz dodatak superplastifikatora postiže se bolja struktura kompozita (slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz interakcije molekula superplastifikatora u sustavu cement – voda – superplastifikator[25]

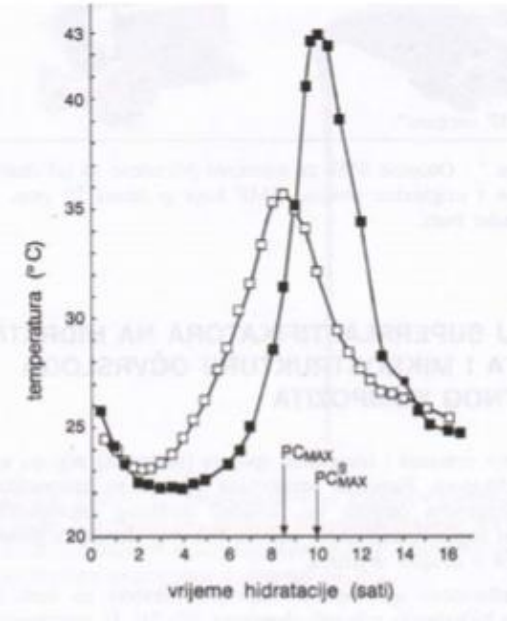
Rezultat dodatka superplastifikatora, tj. deflokulacije sustava je:

- disperzijom aglomerata cementnih čestica u manje primarne čestice smanjuje se udio vode koji je bio zadržavan u aglomeratima, pa je za povećanje obradljivosti sustava trebala dodatna količina vode. Za danu obradljivost sustava treba manje vode, odnosno za istu vodu postiže se bolja obradljivost ili fluidnost.
- pri djelovanju smičnih sila (klizanja) ili kretanja unutar sustava bit će manje partikularnih interakcija ili trenja, što znači da će se za ugradnju superplastificiranog betona trebati manje energije.
- ima pozitivan utjecaj na rast hidratacijskih produkata, što rezultira većom površinom, te povoljnijim obuhvaćanjem finoga i gruboga agregata hidratacijskim spojevima. Drugim riječima, formira se bolja struktura kompozita[11].

2.2.1.2. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa i mikrostrukturu očvrsnuloga cementnog kompozita

Brzina hidratacije cementa i njegovih spojeva (minerala) mijenja se djelovanjem superplastifikatora. Rezultati ovise o vodocementnom omjeru, količini dodanog superplastifikatora, molekulnoj masi superplastifikatora, odnosu trikalcij – aluminata prema gipsu, temperaturi i ostalim uvjetima.

Poznato je da superplastifikatori na bazi SMF –a i SNF – a usporavaju hidrataciju tri – kalcij aluminata. U prisutnosti SMF – a hidratacija je prvih nekoliko sekundi brža zbog bolje disperzije čestica, a kasnije je usporena. Efekt usporene C_3A hidratacije se povezuje s usporenom konverzijom etringita u monosulfat. Rana hidratacija alita uz normalni v/c omjer se usporava dodatkom superplastifikatora tipa SMF. Za C – S – H fazu formiranu nakon 28 dana u prisutnosti superplastifikatora nađen je niži omjer C/S, a snimke SEM-a pokazale su da C –S H produkt ima i kompaktniju strukturu. Veličina $Ca(OH)_2$ je smanjena u prisutnosti superplastifikatora. Poboljšanje disperznosti anhidritnih čestica veziva djelovanjem superplastifikatora ima posebnu važnost kod cementnih kompozita s niskim omjerom v/c, jer bolja disperzija pridonosi povećanju stupnja hidratiziranosti veziva. Potvrda je tome i viša temperatura, kao posljedica veće hidratiziranosti čestica, koja je izmjerena u portland-cementnoj pasti s dodatkom superplastifikatora melaminskog tipa (slika 12.)[11].



Slika 12. Temperature mjerene prvih 20 sati hidratacije u portland-cementnim pastama s v/c = 0,28 s dodatkom (PC^s) te bez dodatka (PC) superplastifikatora[30]

2.2.1.3. Primjena i metode uporabe superplastifikatora

Superplastifikatori omogućuju ugradnju betona za koji je postavlja vrlo gusta armatura, te betoniranja teško dostupnih mjesta (npr. jako profilirana oplata). Pogodni su za proizvodnju pumpanih betona i podvodna betoniranja u obliku samokompaktirajućih betona. Široku primjenu nalaze kod prefabriciranih betonskih elemenata jer omogućuju postizanje visokih čvrstoća već nakon 8 ili 16 sati poslije ugradnje u kalupe. Time se štedi na eventualnom zagrijavanju betona, tj. povećava se efikasnost uporabe kalupa. Također se dodaju cementnim kompozitima vrlo visokih, odnosno ultra visokih čvrstoća, kao i za specijalne cementne kompozite[11]

Superplastifikatori se najčešće rabe za:

- proizvodnju betona s vrlo niskom omjerom v/c. Rezultat je vrlo visoka čvrstoća ako se zadrži ista količina cementa. Omjer vode i cementa može se sniziti čak i do 0.28.
- proizvodnju betona sa smanjenom količinom cementa, a zadržavanjem konstantnog omjera v/c.
- proizvodnju tekućeg betona (samokompaktirajući ili samozaravnavajući beton bez pojave segregacije)[25].

2.2.2. Plastifikatori

Plastifikatori su dodaci koji omogućuju smanjenje količine vode potrebne za pripremu betona zadane obradljivosti. Europska norma HRN EN 934-5:2008 ih definira: „Plastifikator je dodatak koji omogućuje smanjenje sadržaja vode nekoj betonskoj mješavini, a da se ne promijeni njezina obradivost, ili poboljšavaju obradivost, a ne mijenjaju sadržaj vode u betonskoj mješavini“.

Ovisno o tome kako utječe na stupanj hidratacije cementa (α) razlikuju se:

- normalni plastifikatori (NP) koji ne mijenjaju bitno (α)
- plastifikatori – ubrzivači (PA) koji utječu na povećanje (α)
- plastifikatori – usporivači (PR) koji smanjuju (α) u tijeku rane hidratacije (do približno 14 dana)

Prema kemijskom sastavu plastifikatore dijelimo na:

- lignosulfonske kiseline (u obliku Na – soli, Ca – soli ili amonijevih soli)
- hidroksikarbonske kiseline (u obliku Ca – soli, Na –soli li NH_4 – soli)
- ugljikohidrati
- ostale vrste[25]

Molekule lignosulfonata imaju molekulnu masu između 20 000 i 100 000 s disperzijom u rasponu od nekoliko stotina do 100 000. Nastaju u procesu proizvodnje celuloze sulfitnim postupkom, kao nusproizvod (sulfitna podlužnica) koji sadrži 20 – 30 mas. % sulfoniranog lignina. Sulfoniranjem je lignin preveden u oblik koji je topljiv u vodi, a izdvaja se kao kalijeva, natrijeva, kalcijeva ili amonijeva sol. Komercijalni lignosulfonski plastifikator sadrži oko 30 % ugljikohidrata. Osim termički, lignosulfonati mogu se obrađivati i mikrobiološkim postupkom ili oksidacijom šećera u kiseline koje se prevode u soli, najčešće kalcijeve ili natrijeve. Lignosulfonati se prilikom pripremanja betona upotrebljavaju kada se traži djelovanje plastifikatora–usporivača. Za ubrzavanje lignosulfonatima se dodaje trietanolamin i/ili formijati i $CaCl_2$.
Predstavnica hidroksikarbonskih kiselina je glukonska, limunska, vinska, mukonska, salicilna, taninska i heptonska. Uobičajeno je da se rabe vodena otopina Na – soli s koncentracijom oko 30 % tež. Rjeđe se upotrjebljavaju otopine amonijevih ili

trietanolaminskih soli. Hidroksi–karbonske kiseline su proizvod kemijske sinteze. Koriste se u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji pa imaju visoki stupanj čistoće, što im daje veliku prednosti u funkciji plastifikatora. Same hidroksikarbonske kiseline rabe se kao usporivači ili kao plastifikatori–usporivači. Da bi mogle funkcionirati kao normalni plastifikator ili kao plastifikator–ubrzivač moraju im se dodati sastojci za ubrzavanje.
Ugljikohidrati su polihidroksi–aldehidi ili polihidroksi–ketoni ili tvari koje hidrolizom daju takve spojeve. Općenito se nalaze u biljkama i životinjama. Naziv ugljikohidrat se upotrebljava za spojeve u kojima je omjera vodika i kisika 2:1. Da bi se mogli koristiti kao plastifikatori, prirodni oblik ugljikohidrata (npr. škrob, žitarica) se mora modificirati. Hidrolizom se iz velikog polimernog oblika prevodi u manji polimer s 3 do 25 glukozidnih jedinica i niskom molekulnom masom. Dodaci na bazi ugljikohidrata imaju izraženiji učinak usporavanja nego plastificiranja zato se pri proizvodnji normalnih plastifikatora ili plastifikatora–ubrzivača za kompenziranje efekata usporavanja dodaju manje količine, npr. trietanolamina ili $CaCl_2$, tj. tvari koje djeluju ubrzavajuće.

Pod ostale vrste plastifikatora spadaju supstance izvedene od glicerola, polivinil – alkohola, aluminometil silikonata ili drugih spojeva[11].

2.2.2.1. Utjecaj plastifikatora na hidrataciju portland cementa

Plastifikatori djeluju na hidrataciju trikalcij aluminata (C_3A) u portland cementu. Sadržaj C_3A (tri-kalcij aluminata) u običnom portland cementu je nizak i iznosi 9-14 mas. %, no zbog velike reaktivnosti s vodom jako utječe na vezanje i očvršćivanje cementa.
Bez prisutnosti topljivih sulfata C_3A reakcijom s vodom daje dvije hidratne, metastabilne faze C_4AH_{13} i C_2AH_8. Tijekom vremena nastale metastabilne faze konverzijom prelaze u stabilnu fazu kubičnog oblika C_3AH_6.
Reakcija hidratacije može se prikazati jednadžbom:

$$2\ C_3A + 27\ H \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8 \qquad (6)$$

Reakcija (7) prikazuje konverziju metastabilnih hidrata i nastanak stabilnog C_3AH_6

$$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 15\ H \qquad (7)$$

ili

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 9\ H \qquad (8)$$

Brzina transformacije iz heksagonskih u kubične hidrate ovisi o temperaturi, omjeru vode i cementa te o nekim drugim utjecajima. Dodatak lignosulfonata usporava i hidrataciju C_3A i konverziju heksagonskih u kubične hidrate. Stupanj usporenja raste povećanjem doziranja lignosulfonata[25].

Lignosulfonati uz normalno doziranje (0,2 – 0,3 mas. % obzirom na količinu cementa) i uz jednake omjere vode i cementa uzrokuju:
a) malo usporenje (produženje) ili malo ubrzavanje (skraćenje) početka vezanja portland cementa
b) usporenje (produženje) kraja vezanja i smanjenje ranih čvrstoća portland cementa
c) povećanje čvrstoća u kasnijoj hidrataciji

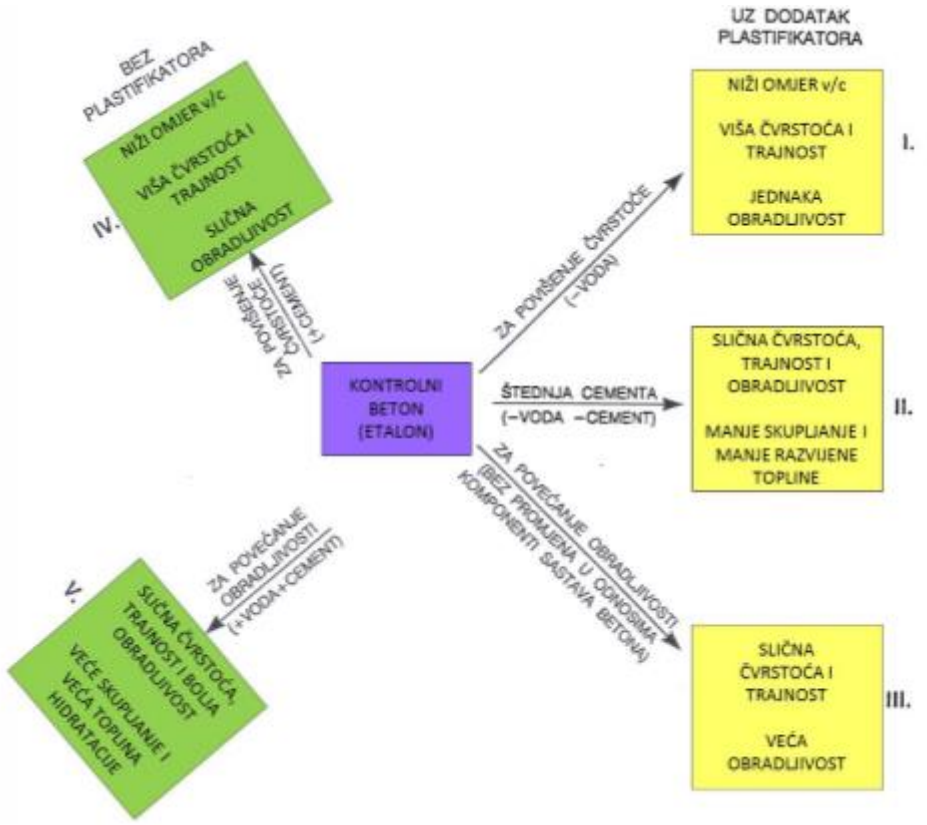
Sniženjem količine šećera mogu se povećati početne čvrstoće, ali se tada smanjuje učinak plastificiranja[11].
Učinak organskih spojeva glukonske kiseline, glukoze ili saharoze na hidrataciju portland cementa vrlo je sličan utjecaju lignosulfonata. Općenito se usporava rana hidratacija, kao i razvoj topline hidratacije. U kasnijim terminima stupanj hidratacije je povećan. Na djelovanje plastifikatora organskog podrijetla u ranoj fazi hidratacije presudno utječu aluminatna faza i udio topljivih sulfata. Saharoza u malim količinama (0.1 %) ubrzava početak vezanja, a produžava kraj vezanja u pasti normalnog portland cementa (s visokim sadržajem C_3A) i smatra se da djeluje ponajprije na hidrataciju alita, C_3S[25].

2.2.2.2. Primjena plastifikatora

Namjena plastifikatora može biti različita:

- povećanje čvrstoće na način da se smanji vodocementni faktor uz istu konzistenciju betona kao kod etalona(usporedbenog betona)
- zadržavanje iste konzistencije uz smanjenje količine cementa i vode, tako da čvrstoća i vodocementni faktor ostanu isti, a uštedi se cement
- poboljšanje obradljivosti, tako da se olakša ugradnja u nepristupačne dijelove konstrukcije.

Dodatak plastifikatora ovisi o vrsti uporabljenog cementa jer njegovo djelovanje ovisi o kemijskom sastavu cementa. Raznolikost u pristupu i svrsi uporabe plastifikatora je prikazana na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz načina i svrhe uporabe plastifikatora[25]

Plastifikator-usporivač usporavanjem vezanja cementa utječe na oslobađanje topline hidratacije u jedinici vremena, a količina oslobođene topline izravno utječe na temperaturu svježeg (kasnije i očvrslog) cementnog kompozita. Gradnjom u području povišenih temperatura okoliša jeftinije je i praktičnije usporiti razvijanje topline hidratacije nego stavljati led u vodu za pripremu betona i tako snižavati temperaturu svježe mješavine, koja je po propisima ograničena na najviše 30 °C[11].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Portland cement (PC)

Miješani PC/ Portland – kompozitni cement/ Kompozit – PC/miješani PC

CEM II/A-M (S-V) 42,5N EN 197-1

NAŠICE CEMENT d.d.

Plastifikator

Komercijalni naziv:

Cementol Delta EKSTRA

Superplastifikator

Komercijani naziv:

Cementol Hiperplast 463

3.2. PRIPREMA CEMENTNE PASTE U MIJEŠALICI

U posudu za miješanje stavi se Portland cement (PC) kojemu se doda destilirana voda u količini određenoj vodocementnim faktorom. Miješalica koja odgovara ASTM standardu C 804-75 se uključi i miješa 60 sekundi prvom brzinom (150±5 okreta u minuti). Tijekom daljnjih 90 sekundi miješa se drugom brzinom (285±10 okreta u minuti). Ako je po vizualnoj provjeri potrebno dodati još vode, to obavimo u prvih 15 sekundi miješanja drugom brzinom.

3.3. EKSPERIMENTALNE METODE

3.3.1. Određivanje standardne konzistencije

Pod standardnom konzistencijom se podrazumijeva količina vode koja je potrebna za hidrataciju cementa. Za određivanje standardne konzistencije upotrebljavaju se svi dijelovi Vicat-aparata, osim igle i utega, koji se upotrebljavaju za određivanje vremena vezanja.

Aparat je pripremljen za ispitivanje standardne konzistencije kad se na pokretnu sondu pričvrsti valjak promjera 10 mm (Slika 14.).

Na podlogu aparata postavi se staklena ploča, premazana tankim slojem ulja na koju se postavi kovinski prsten. Valjak se postavi tako da se u trenutku kada valjak nalegne na staklenu ploču, kazaljka (pričvršćena na pokretnu sondu) zaustavi na posljednjoj oznaci skale. Skala ima milimetarsku podjelu od 0-10 mm, što odgovara ukupnoj visini konusnog prstena. Nakon toga pokretna se sonda s valjkom podigne u krajnji gornji položaj gdje se učvrsti. Sonda s valjkom se spušta uz pridržavanje do gornje površine cementne paste, nakon čega se pusti da vlastitom masom od 300 ± 2 g prodire kroz cementnu pastu. Nakon nekoliko sekundi očita se položaj oznake na skali. Ako se valjak zaustavi na 5-7 mm iznad ploče, smatra se da je postignuta standardna konzistencija cementne paste. Mjerenja se ponavljaju dok se ne postigne zadana standardna konzistencija.



Slika 14. Aparat po Vicat-u

3.3.2. Određivanje početka i završetka vezanja

Vrijeme vezanja je vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj očvršćivanja pri temperaturi okoline od 18-22 °C i relativnoj vlažnosti zraka najmanje 50 %.

Početak i kraj vezivanja cementne paste određuje se nakon što je određena standardna konzistencija cementne paste.

Vrijeme vezanja se određuje aparatom po Vicat-u (slika 15).

Vicat-ov aparat sadrži iglu i uteg pri čemu pokretna sonda i igla imaju masu 300 g. Igla se spušta i pridržava do gornje površine cementne paste u kovinskom prstenu, a nakon dodira gornje površine cementne paste pusti se da vlastitom težinom prodire kroz cementnu pastu. Početak vezivanja cementne paste je trenutak kada se igla zaustavi na 3-5 mm iznad staklene ploče na tri različita mjesta u pasti.

Kraj vezivanja se određuje okretanjem kovinskog prstena napunjenog cementnom pastom na suprotnu stranu. Vrijeme završetka vezanja se određuje isto kao i početak vezanja i određen je trenutkom kada igla prodire u pastu najviše 1 mm.

Tijekom ispitivanja uspoređeno je vrijeme vezanja PC i PC sa dodatkom 0.6 mas.% različitih aditiva, te je ustanovljeno da nije došlo do značajne promjene vremena vezanja cementne paste uz dodatak ispitanih aditiva.



Slika 15. Aparat po Vicat-u

3.3.3. Određivanje čvrstoće

3.3.3.1. Priprema uzoraka za određivanje čvrstoće

Uzorci za ispitivanje čvrstoće cementne paste ili morta pripremaju se od 450 grama cementa 200 mL vode i 1350 grama standardnog trofrakcijskog pijeska. U prostoriji u kojoj se priprema cementna pasta, temperatura zraka i opreme iznosi od 18-22 °C, a relativna vlažnost zraka minimalno 50 %. Ispitivanja su provedena samo na pripremi cementne paste točno tražene standardne konzistencije, tj. vodocementnog faktora. Uzorci su pripremljeni miješanjem 1800 g cementa i količine vode određene vodocementnim faktorom, te određenog dodataka aditiva. Cementna pasta se priprema mehaničkim miješanjem u miješalici. Nakon završetka miješanja cementna pasta se stavlja u trodijelni kalup, koji je prethodno premazan tankim slojem ulja, u kojem se oblikuju standardni uzorci, prizme dimenzije 160×40×40 mm. Kalup je izrađen od čelika određene minimalne čvrstoće sa stranicama debljine 10 mm i ukupne mase oko 10 kg.

Nakon što je kalup ispunjen cementnom pastom stavlja se na vibracijski stol. Uključivanjem vibracijskog stola cementna pasta se podjednako raspodjeljuje u kalupu. Ukupno vrijeme

vibriranja je 120 sekundi. Nakon prestanka vibriranja, kalup se stavlja na ravnu površinu i višak cementne paste se uklanja metalnim ravnalom radi poravnavanja gornjih površina prizmi (Slika 16).



Slika 16. Kalup ispunjen cementnom pastom

Pripremljeni uzorci se ostavljaju 24 sata u prostoriju temperature 20 ± 2 °C i relativne vlažnosti od najmanje 50 %. Nakon što je prošlo 24 sata prizme se vade iz kalupa, pohranjuju u kadu sa vodom i ostavljaju za daljnja ispitivanja (Slika 17).



Slika 17. Kada za odležavanje prizmi pod vodom

3.3.3.2. Određivanje čvrstoće na tlak

Čvrstoća na tlak određuje se na šest polovica prizmi dobivenih nakon određivanja čvrstoće na savijanje (Michaelisova vaga). Svaka polovina stavlja se između dvije ploče od visokokvalitetnog čelika visoke tvrdoće debljine najmanje 10 mm, duljine i širine 40±0,1 mm čime je tlačna površina 1600 mm^2. Tlak raste brzinom od 1,5 MPa/s do loma kada se registrira maksimalna sila (F) pri kojoj je došlo do pucanja uzorka.

Čvrstoća na tlak može se izračunati prema izrazu:

$$\sigma = F / A \tag{9}$$

σ / MPa – čvrstoća na tlak
F / N – sila loma
A / mm^2 – površina djelovanja sile



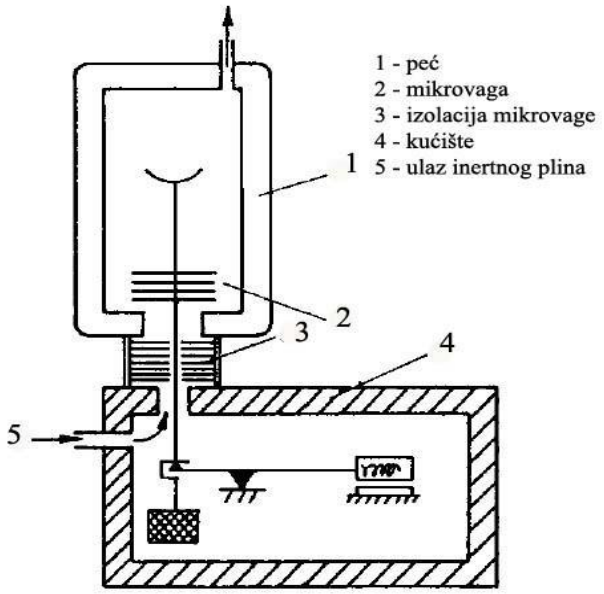
Slika 18. Hidraulična preša za određivanje čvrstoće na tlak

3.3.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda koja se koristi za procjenu toplinske stabilnosti materijala. Provodi se kontinuirano mjerenjem mase uzorka u funkciji vremena ili temperature.

Termogravimetrijski analizator je sastavljen od grijaćeg prostora (tj. peći) unutar kojeg se nalazi mikrovaga, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga služi kao nosač uzorka, a izrađena je od platine. Do reakcije dekompozicije materijala, pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti, dolazi zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru. Otklon mikrovage iz ravnotežnog položaja uzrokovan je promjenom mase uzorka i taj otklon se pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu.

Mjerenje se može provoditi propuštanjem inertnog plina dušika (kako bi se spriječila oksidacija ili nepoželjna reakcija) ili u struji zraka. Temperaturno područje rada kreće se od sobne temperature pa do 1600 °C, ovisno o vrsti i potrebnoj analizi uzorka. Podaci dobiveni mjerenjem prikazuju se pomoću termograma koji sadrže termogravimetrijske krivulje (TG). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju gubitaka mase koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Uvjeti eksperimenta uvjetuju oblik krivulje, a to su: brzina grijanja, oblik i masa uzorka te vrsta plina koji protječe kroz peć. Gubitak mase nastao toplinskom obradom se može kvantitativno odrediti iz krivulje. To bi bio udio toplinski razgrađene tvari te raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena ili sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo i sl.)[31].



Slika 19. TG analizator

3.3.5. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza je najznačajnija fizikalna metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje se kristalne tvari mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njena najveća primjena je u određivanju strukture kristala. Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal, dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Difrakcija rendgenskih zraka posljedica je njegove refleksije i

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

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

gdje je:
θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije
λ - valna duljina primjenjenog zračenja (CuK_α zračenje ima valnu duljinu od 1,5045 Å)
d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke.

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

Kvalitativna rendgenska analiza

Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog difraktograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta. Iz difraktograma se najprije odrede kutevi θ, a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe 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.

Kvantitativna rendgenska analiza

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da je 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

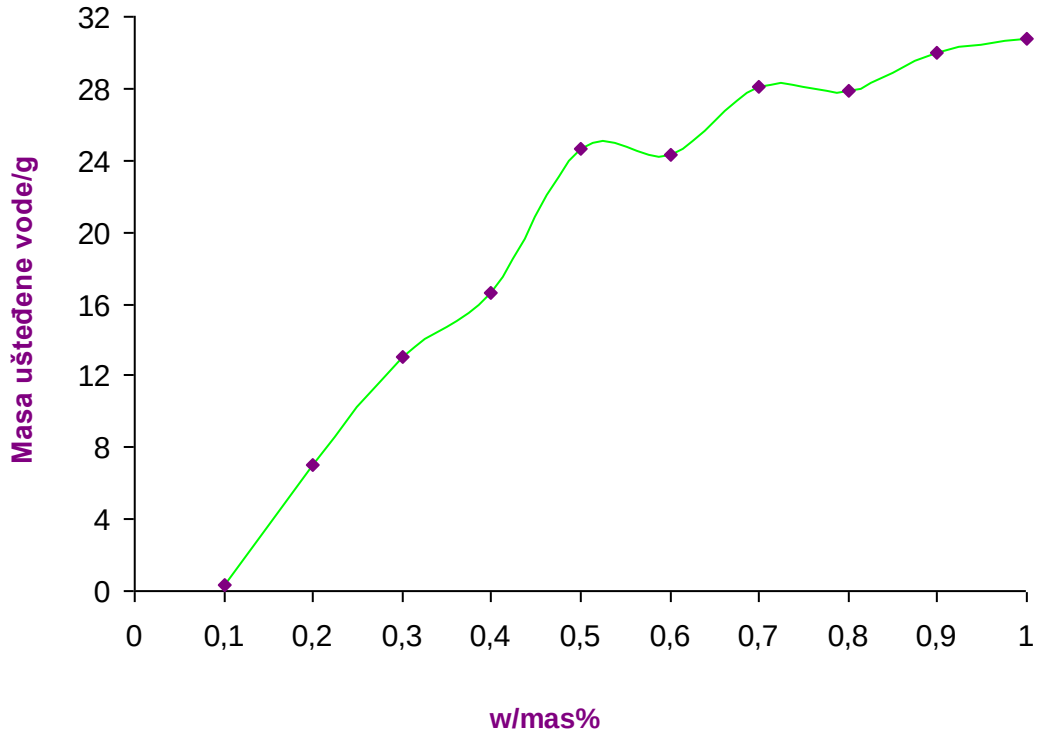
komponenti uzorka. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo[32].

4. REZULTATI

4.1. STANDARDNA KONZISTENCIJA

Tablica 4. Prikaz ovisnosti mase uštođene vode o masenom udjelu superplastifikatora.

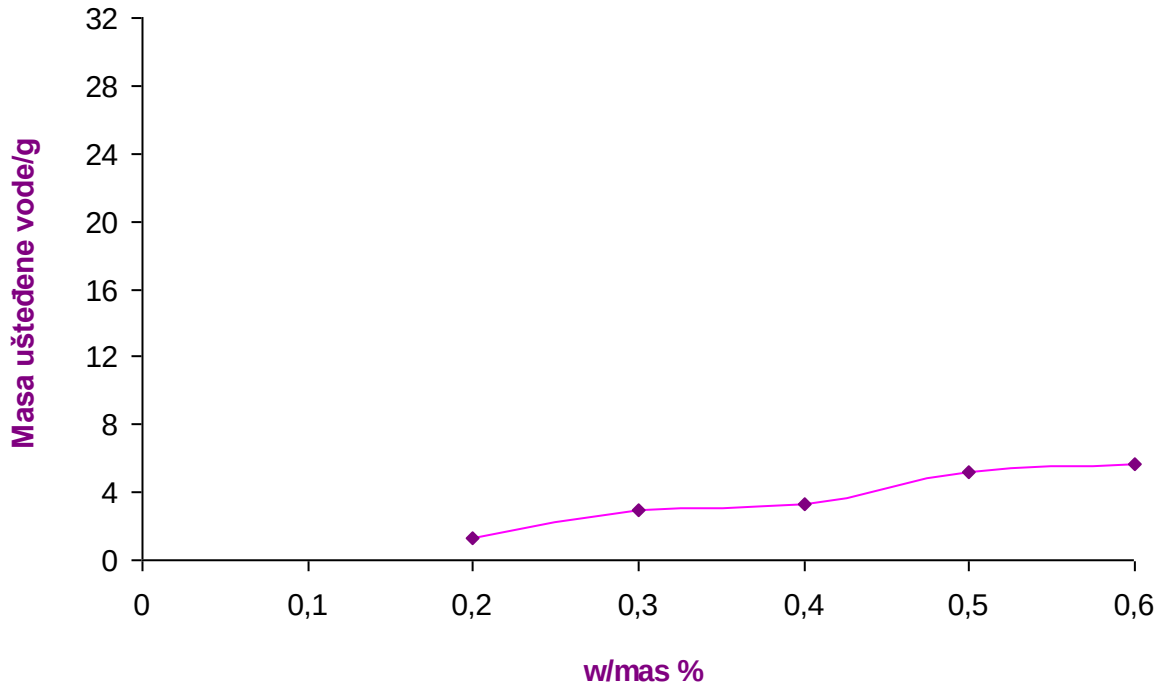
w(superplastifikatora) / %	*m*(superplastifikatora) / g	*m*(cementa) / g	*m*(vode) / g	*m*(uštođene vode) / g
0	0	400	110	0
0,1	0,40	400	109,67	0,33
0,2	0,80	400	103,00	7,0
0,3	1,20	400	96,97	13,03
0,4	1,60	400	93,34	16,66
0,5	2,01	400	85,41	24,59
0,6	2,41	400	85,68	24,32
0,7	2,80	400	81,95	28,05
0,8	3,20	400	82,13	27,87
0,9	3,60	400	80,03	29,97
1,0	4,0	400	79,22	30,78



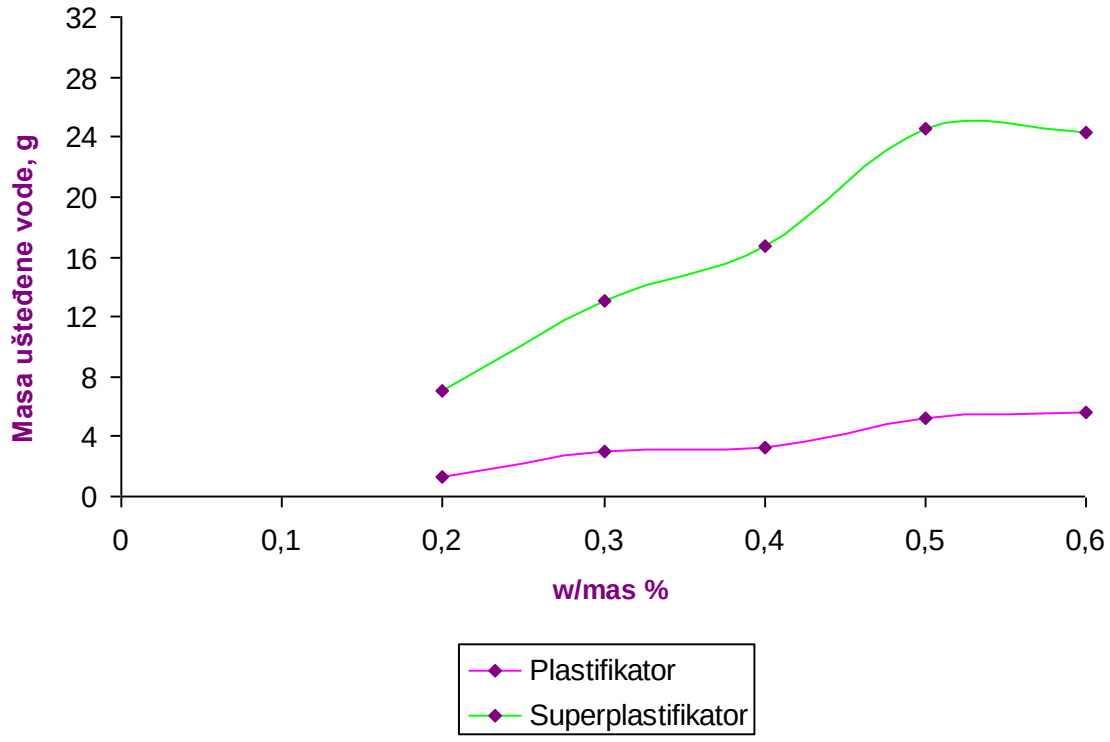
Slika 20. Prikaz ovisnosti mase ušteđene vode o masenom udjelu superplastifikatora

Tablica 5. Prikaz ovisnosti mase ušteđene vode o masenom udjelu plastifikatora

w(plastifikatora) / %	*m*(plastifikatora) / g	*m*(cementa) / g	*m*(vode) / g	*m*(ušteđene vode)/ g
0	0	400	110	0
0,2	0,80	400	108,65	1,35
0,3	1,20	400	107,02	2,98
0,4	1,60	400	106,68	3,32
0,5	2,0	400	104,79	5,21
0,6	2,40	400	104,36	5,64



Slika 21. Prikaz ovisnosti mase ušteđene vode o masenom udjelu plastifikatora

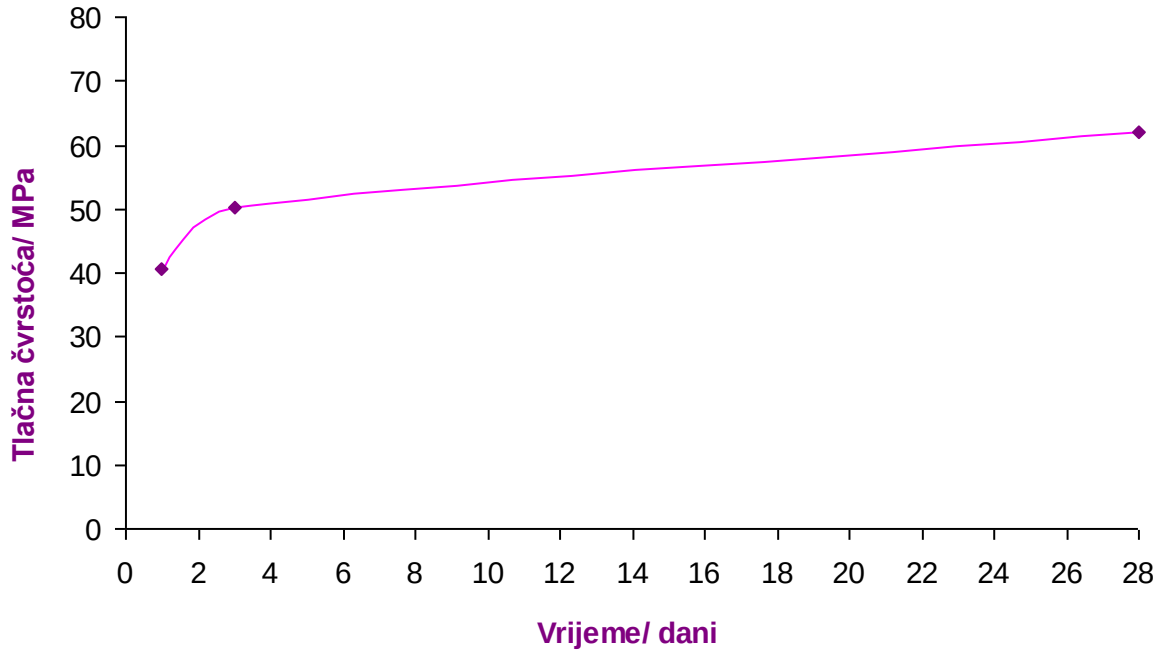


Slika 22. Prikaz usporedbe ovisnosti mase ušteđene vode o masenom udjelu različitih aditiva

4.2. ISPITIVANJE TLAČNE ČVRSTOĆE

Tablica 6. Tlačna čvrstoća za Portland cement (PC)

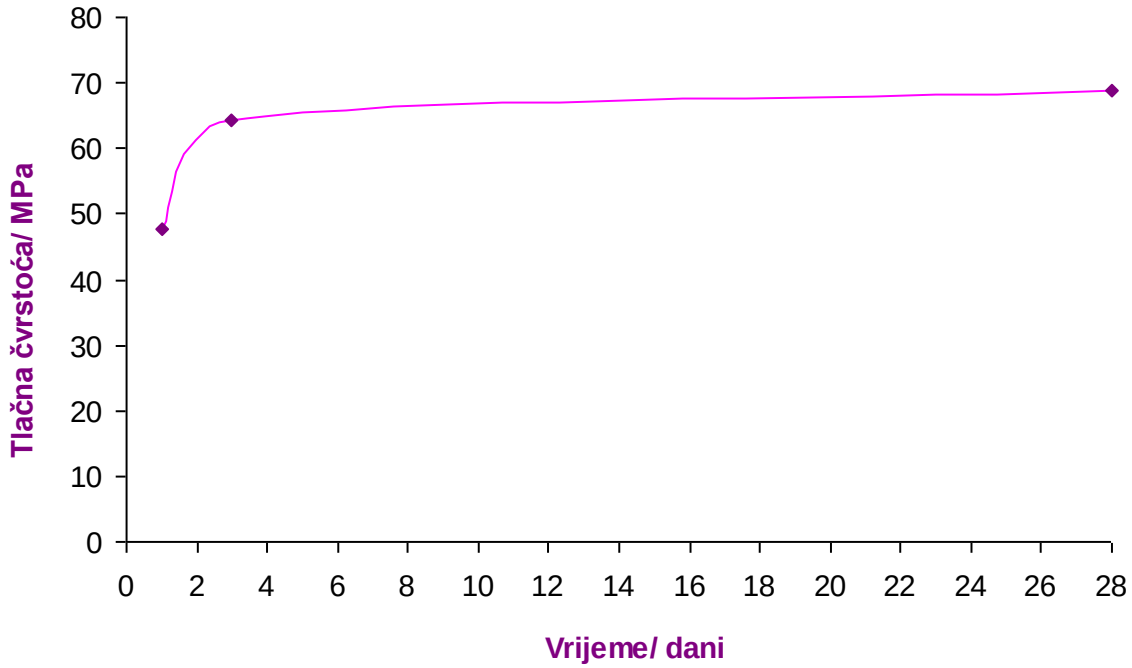
Tlačna čvrstoća, MPa		
1. dan	3. dan	28. dan
40,63	50,16	62,00



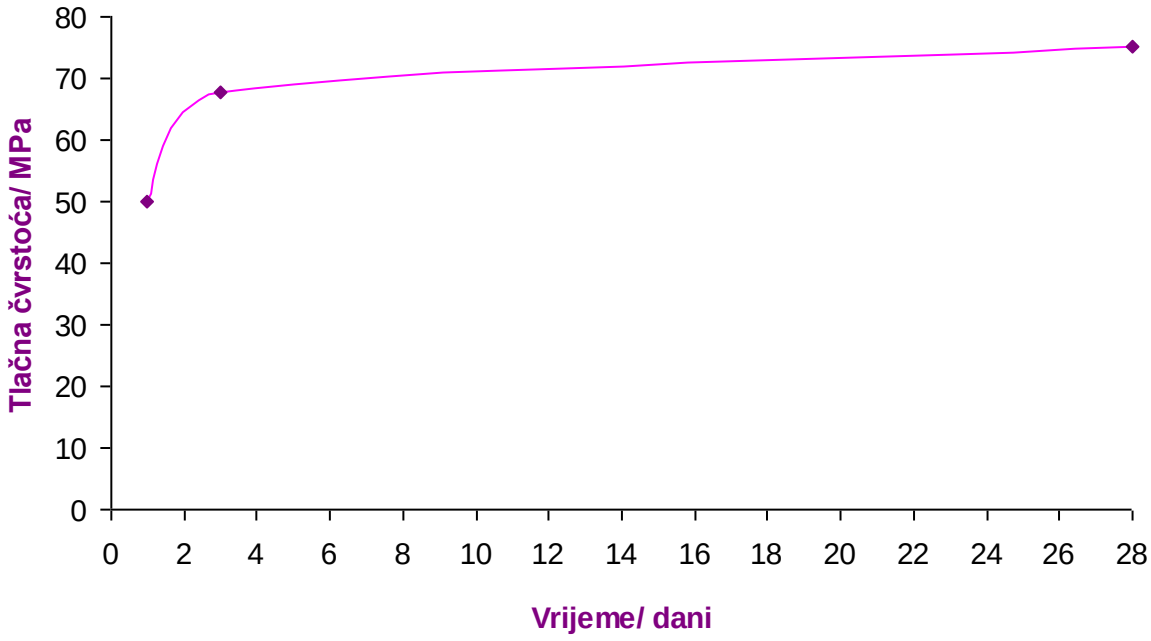
Slika 23. Rezultati mjerenja tlačnih čvrstoća PC nakon 1, 3 i 28 dana

Tablica 7. Tlačna čvrstoća pripremljenih uzoraka PC sa dodatkom 0.4 i 1.0 % superplastifikatora nakon 1, 3 i 28 dana.

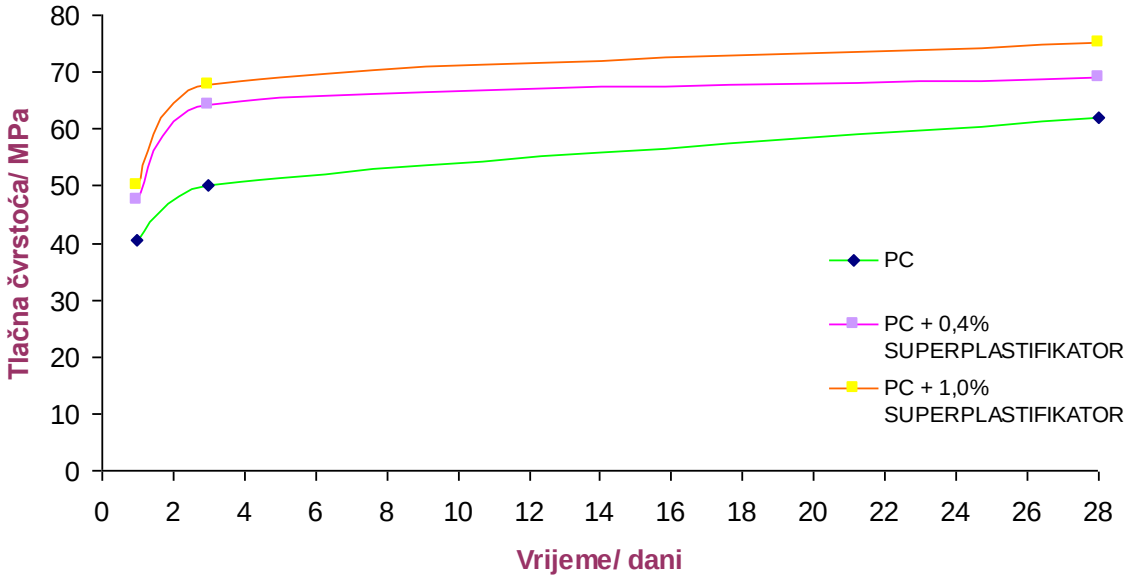
Tlačna čvrstoća, MPa			
w(superplastifikatora)/ %	1. dan	3. dan	28. dan
0,4	47,61	64,17	68,96
1,0	50,11	67,81	75,15



Slika 24. Tlačne čvrstoće pripremljenih uzoraka nakon 1, 3 i 28 dana sa dodatkom 0,4 % superplastifikatora



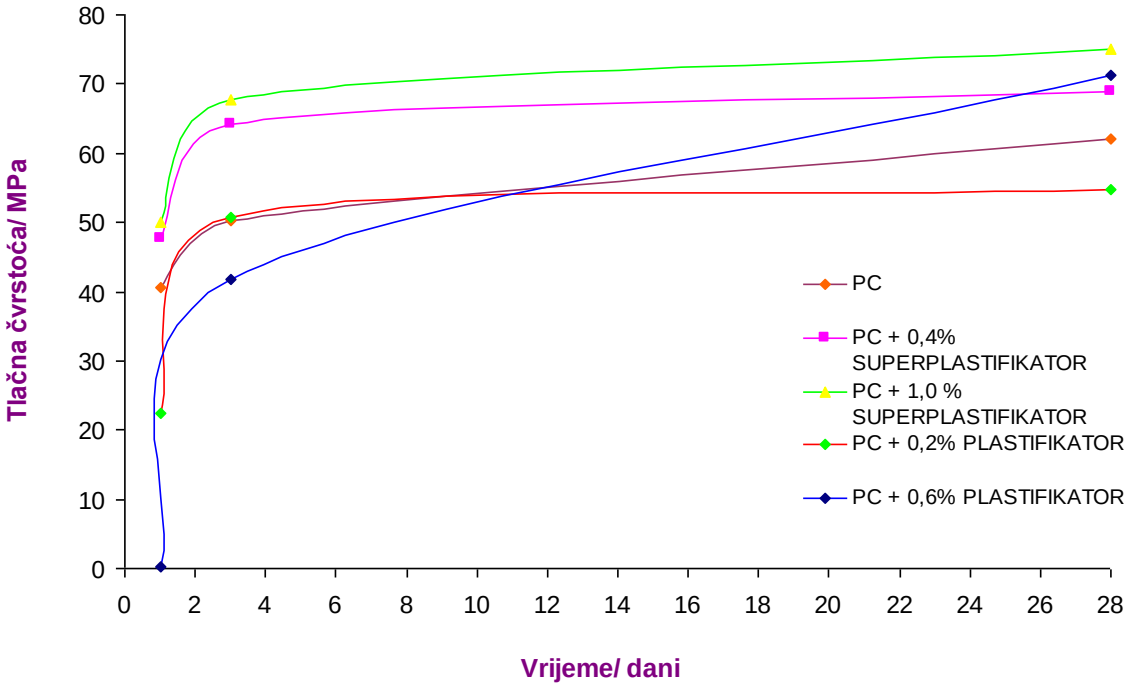
Slika 25. Tlačne čvrstoće pripremljenih uzoraka nakon 1, 3 i 28 dana sa dodatkom 1,0 % superplastifikatora



Slika 26. Prikaz usporedbe tlačnih čvrstoća pripremljenih uzoraka sa različitim mas.% superplastifikatora nakon 1, 3 i 28 dana

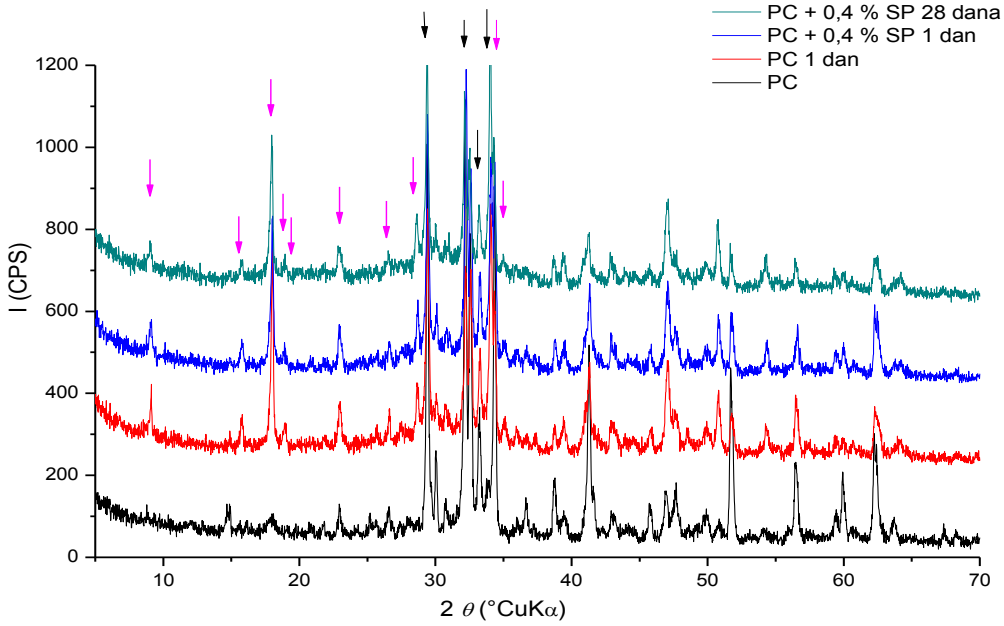
Tablica 8. Tlačna čvrstoća pripremljenih uzoraka PC sa dodatkom 0.2 i 0.6 % plastifikatora nakon 1, 3 i 28 dana.

Tlačna čvrstoća, MPa			
w(plastifikatora) / %	1. dan	3. dan	28. dan
0,2	22,34	50,63	54,69
0,6	0,22	41,72	71,25

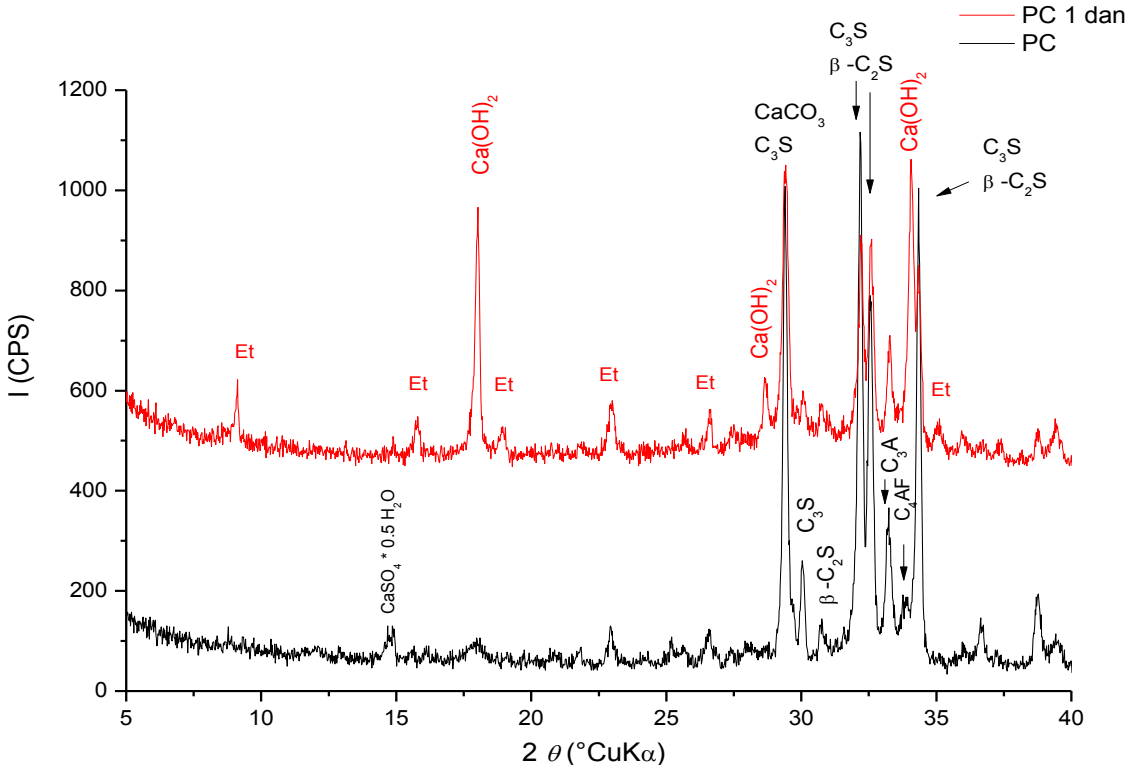


Slika 27. Prikaz usporedbe tlačnih čvrstoća pripremljenih uzoraka sa različitim mas.% aditiva nakon 1, 3 i 28 dana

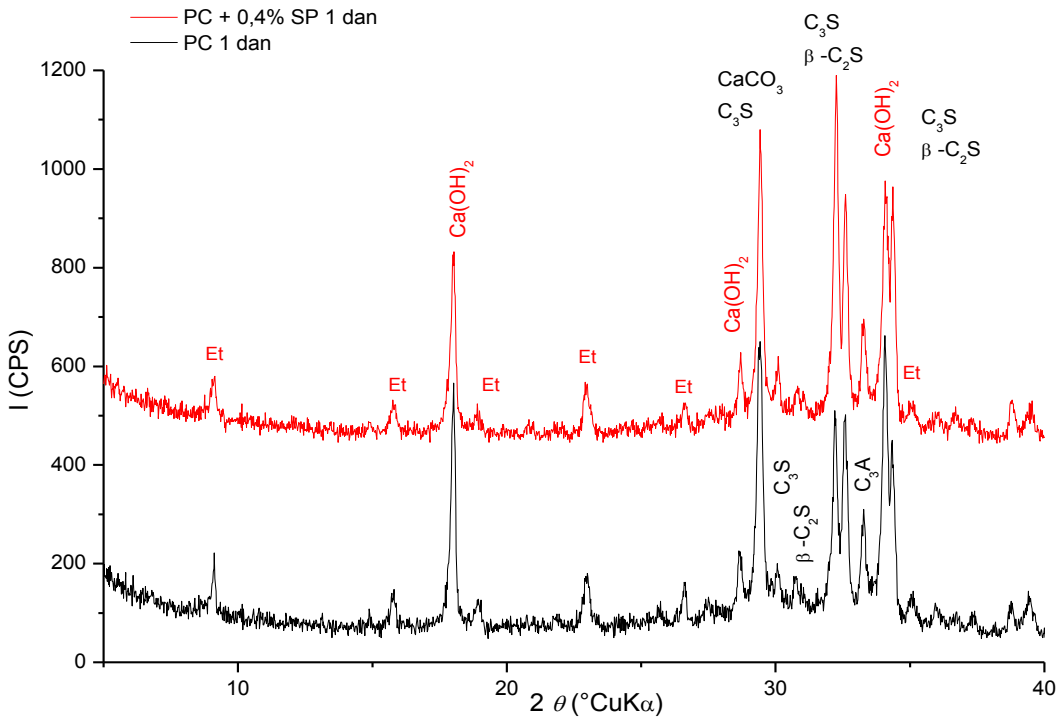
4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA



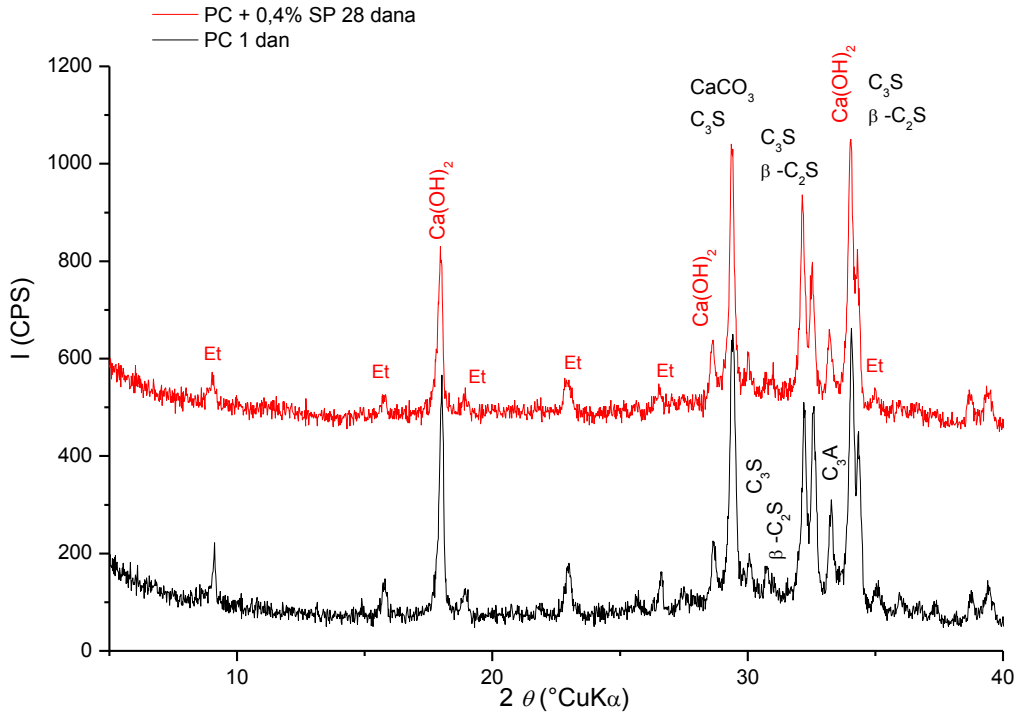
Slika 28. Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, PC hidratiziranog nakon 1 dana te PC sa dodatkom superplastifikatora nakon 1 i 28 dana



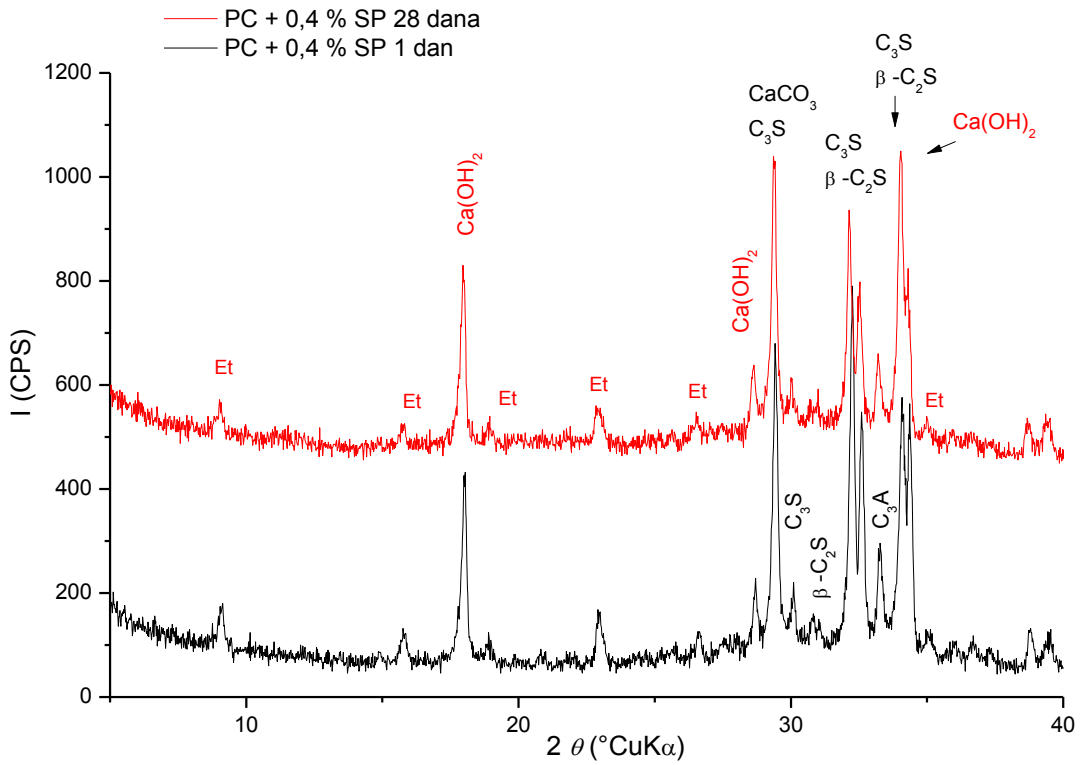
Slika 29. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize čistog portland cementa korištenog u istraživanju te uzorka PC hidratiziranog nakon 1 dana



Slika 30. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize uzorka PC i PC sa dodatkom 0,4 % superplastifikatora nakon 1 dana hidratacije

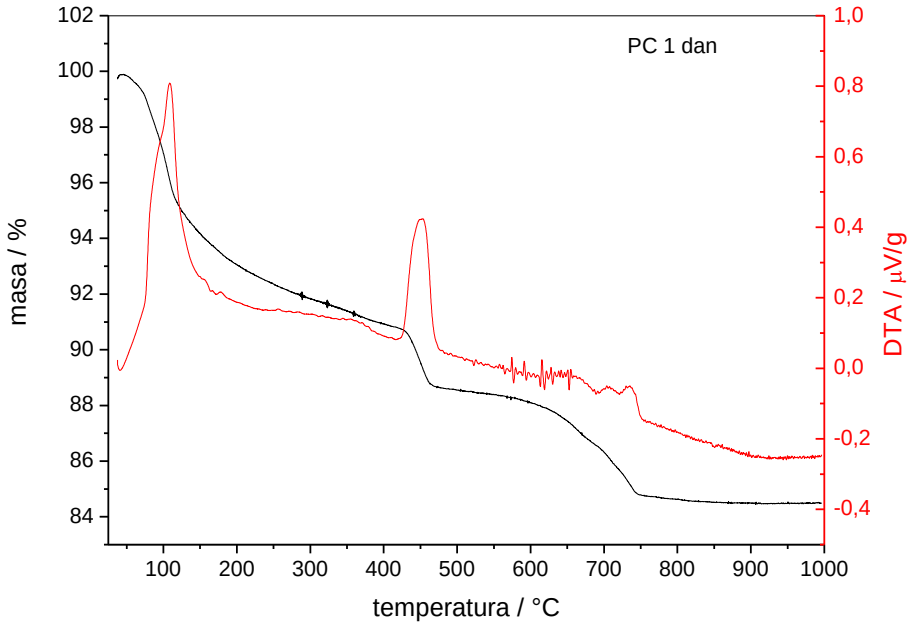


Slika 31. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize uzorka PC i PC sa dodatkom 0,4 % superplastifikatora nakon 1 dana, odnosno 28 dana

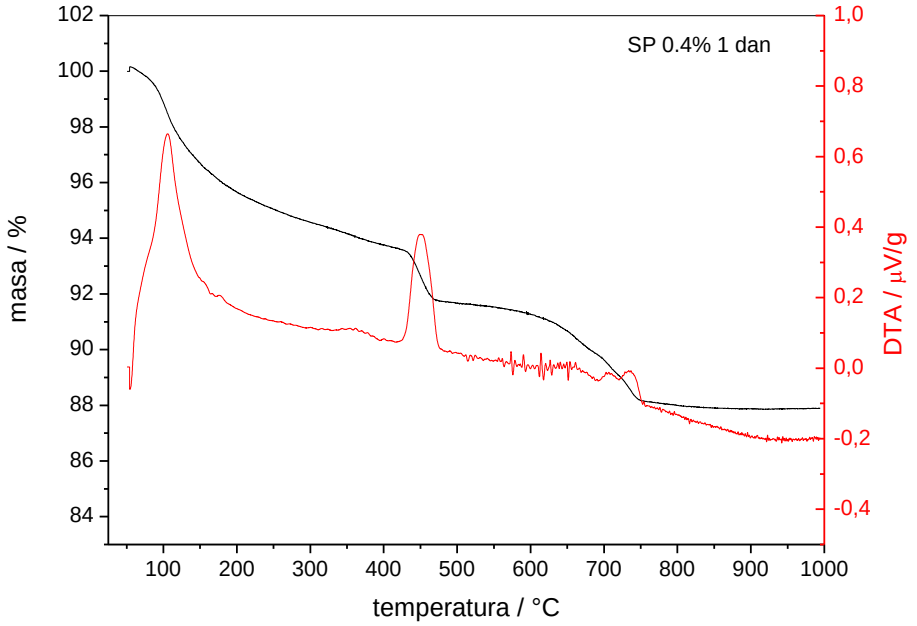


Slika 32. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize PC sa dodatkom 0,4 % superplastifikatora nakon 1 i 28 dana

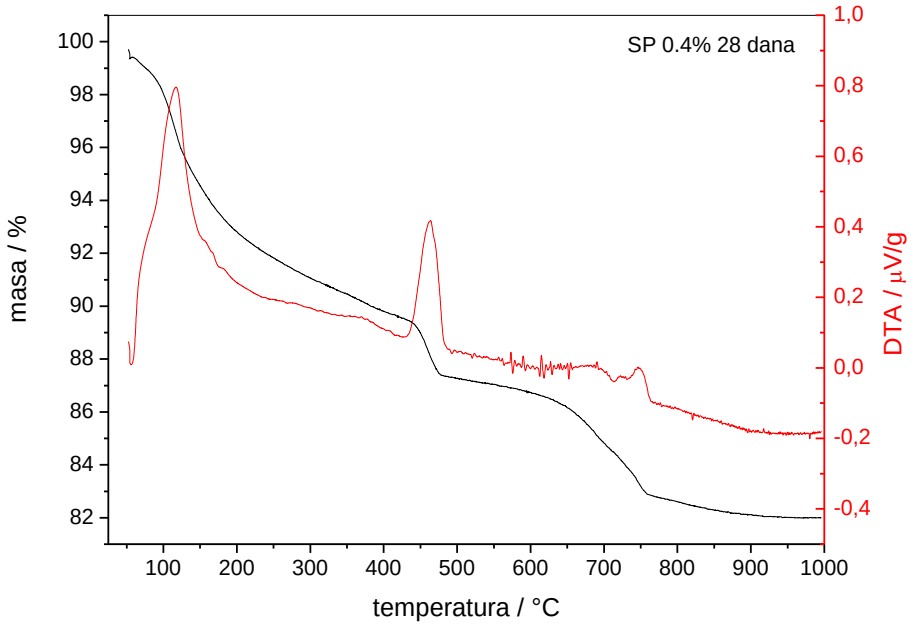
4.4. TERMOGRAVIMETRIJA



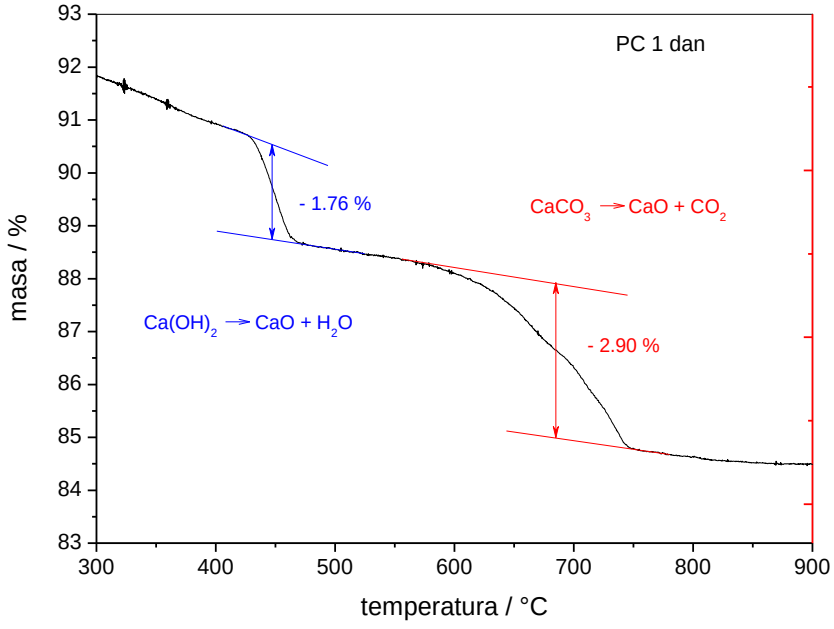
Slika 33. Rezultati termičke analize uzorka PC nakon 1 dana hidratacije



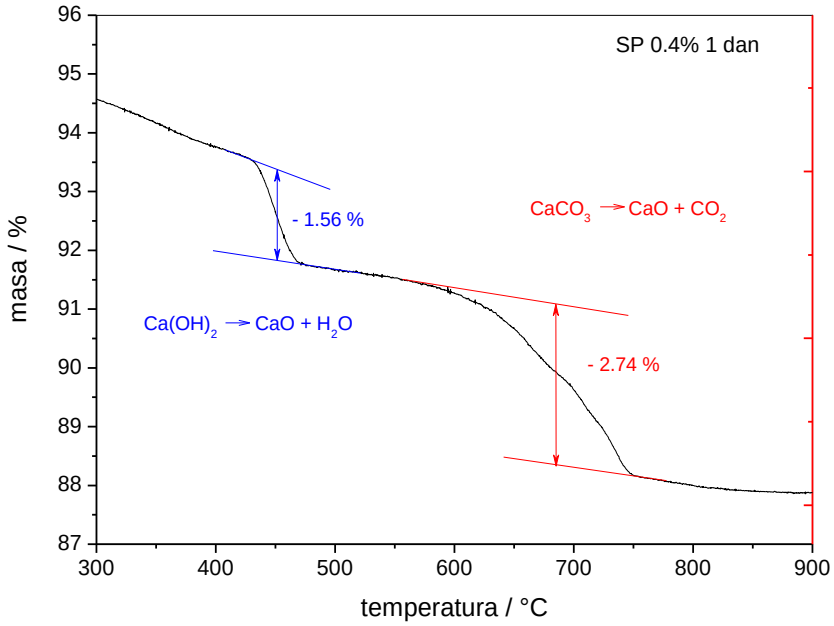
Slika 34. Rezultati termičke analize uzorka PC sa dodatkom 0,4 mas.% superplastifikatora nakon 1 dana



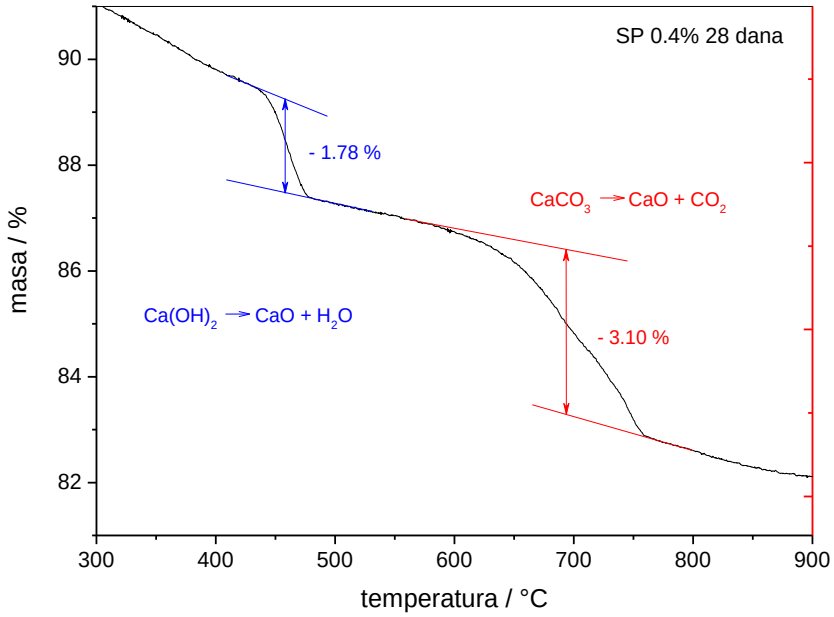
Slika 35. Rezultati termičke analize uzorka PC sa dodatkom 0,4 mas.% superplastifikatora nakon 28 dana



Slika 36. Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC nakon 1 dana hidratacije



Slika 37. Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC sa dodatkom 0,4% superplastifikatora nakon 1 dana hidratacije



Slika 38. Detalj obrade rezultata termogravimetrijske analize uzorka PC sa dodatkom 0,4% superplastifikatora nakon 28 dana hidratacije

5. RASPRAVA

Rezultati mjerenja standardne konzistencije pripremljenih cementnih pasti prikazani su u tablicama 4 i 5, te na slikama 20 i 21.

Iz podataka u tablici 4, grafički prikazanih na slici 20, vidljivo je da se već malim dodatkom superplastifikatora od 0,1 mas.% cementnoj pasti smanjila potrebna količina vode za postizanje standardne konzistencije cementne paste. Daljnjim povećanjem dodatka superplastifikatora trend uštede vode raste, te se ista obradljivost cementne paste postiže/održava uz manju količinu dodane vode.

Iz rezultata dobivenih eksperimentom (tablica 5. i slika 21.) također je uočljiv trend smanjenja količine vode potrebne za postizanje standardne konzistencije sa porastom količine dodanog plastifikatora.

Uspoređujući djelovanje superplastifikatora i plastifikatora vidljivo je da se uporabom superplastifikatora postiže približno 5 puta veća ušteda vode uz isti maseni udio aditiva (slika 22).

Rezultati ispitivanja čvrstoće na tlak paste portland cementa, te paste portland cementa uz dodatak superplastifikatora i plastifikatora navedeni su u tablicama 6, 7 i 8. Ustanovljeno je da porastom vremena hidratacije raste tlačna čvrstoća pripremljene cementne paste, što je očekivano (tablica 6 i slika 23), te ovi podaci služe kao osnova za usporedbu sa razvojem čvrstoće cementnih pasti pripravljenih uz dodatak aditiva. Dodatkom 0,4 i 1,0 mas.% superplastifikatora cementnoj pasti također dolazi do porasta tlačne čvrstoće tijekom hidratacije (tablica 7, slike 24 i 25). U svakom razdoblju hidratacije, tlačne čvrstoće su veće kod uzoraka pripravljenih sa 1,0 mas.% superplastifikatora.

Uporabom superplastifikatora postižu se veće tlačne čvrstoće ispitivanih uzoraka (tablica 6 i 7, slika 26), te je postignuta tlačna čvrstoća to veća što je veći udio uporabljenog superplastifikatora i dulje razdoblje hidratacije. Ovakvo ponašanje u ispitivanom sustavu tumači se velikim smanjenjem količine vode potrebne za pripravu cementne paste standardne konzistencije uz dodatak superplastifikatora. Budući da cement reagira s vodom dajući nove hidratne faze, svaki prekomjerni dodatak vode (iznad stehiometrijskog) ostaje nevezan, tj. povećava poroznost materijala i smanjuje tlačnu čvrstoću. Porast tlačne čvrstoće tijekom vremena posljedica je napredovanja reakcije između cementa i vode.

Na osnovu podataka o razvoju čvrstoće iz tablice 8, vidljivo je da uporabljeni plastifikator djeluje kao usporivač. To je posebice vidljivo iz rezultata tlačnih čvrstoća nakon 1 dana, koje uz 0,2 % mas. dodatka plastifikatora iznose tek polovinu čvrstoće referentnih pasti od cementa bez dodatka plastifikatora, a uz 0,6 % mas. dodatka plastifikatora tlačna čvrstoća je jedva mjerljiva. Daljnji razvoj čvrstoće uzorka PC sa dodatkom 0,2 mas.% plastifikatora približava se čvrstoćama referentnih uzoraka pripravljenih bez dodatka plastifikatora. Uzorci pripravljeni uz 0,6 % mas. plastifikatora i nakon 3 dana hidratacije postižu manje tlačne čvrstoće od referentnih uzoraka, međutim nakon 28 dana hidratacije čvrstoće su značajno veće, te se približavaju čvrstoći uzoraka pripravljenih sa dodatkom superplastifikatora. Ovakav razvoj čvrstoće posljedica je djelovanja plastifikatora kao usporivača, što se posebice očituje nakon 1 dana, no uz veći dodatak (0,6 % mas.) i nakon 3 dana hidratacije. Kasniji razvoj čvrstoće je posljedica složenih fizikalno-kemijskih interakcija između svih prisutnih faza.

Na slici 27. prikazana je usporedba tlačnih čvrstoća pripremljenih uzoraka PC i PC sa dodatkom različitih aditiva nakon 1, 3 i 28 dana. Najveći *prirast* tlačne čvrstoće u ranom razdoblju hidratacije (1-3 dana) imaju uzorci PC sa dodatkom 0,2 i 0,6 mas.% plastifikatora. Nakon 28 dana najveću tlačnu čvrstoću postiže uzorak PC sa dodatkom 1,0 mas.% superplastifikatora, dok najniže vrijednosti postižu uzorci PC i PC sa 0,2 mas.% plastifikatora.
Dodatak superplastifikatora pozitivno utječe na razvoj hidratacije, a dodatak plastifikatora usporava proces hidratacije.

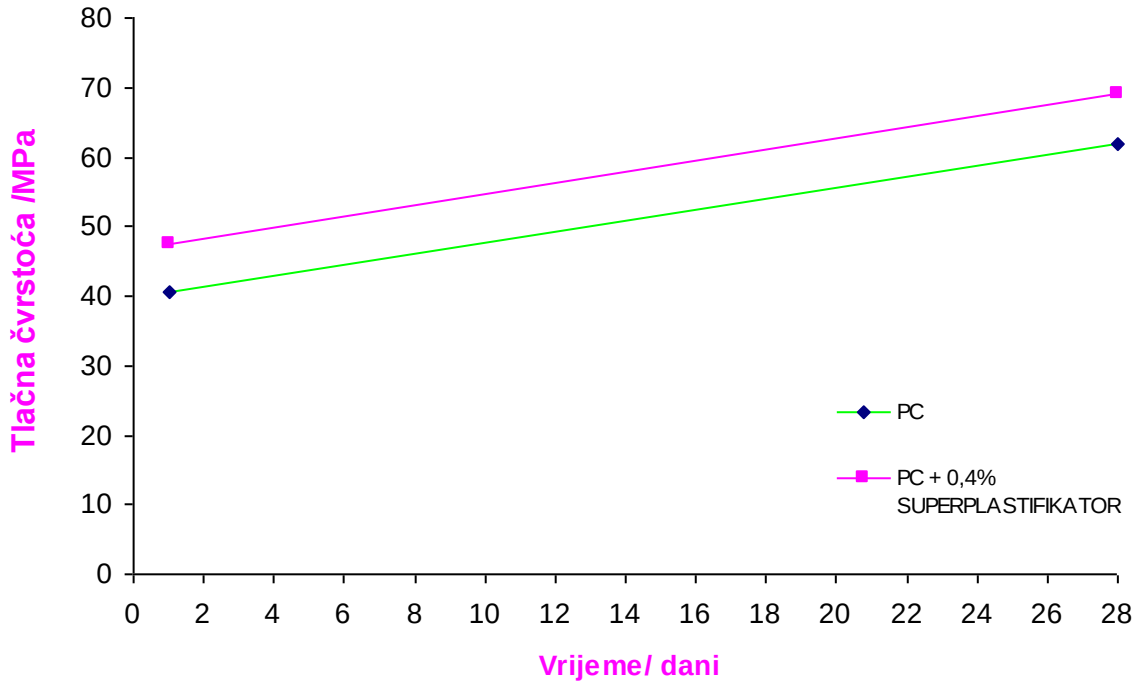
Slika 28. prikazuje rezultate rendgenske difrakcijske analize čistog portland cementa korištenog u istraživanju, PC hidratiziranog nakon 1 dana te PC sa dodatkom superplastifikatora nakon 1 i 28 dana. Na slici su strelicama označeni karakteristični difrakcijski maksimumi (područja kutova) u kojima je uočen nastanak novih faza (ljubičasto) i nestanak karakterističnih faza portland cementa (crno).
Detalj rendgenske difrakcijske analize čistog portland cementa i portland cementa nakon 1 dana hidratacije prikazan je na slici 29. U uzorku PC vidljive su glavne mineralne faze: alit (C_3S), belit (C_2S), trikalcij-aluminat (C_3A) i feritna faza (C_4AF). Difrakcijski maksimumi alita i belita su djelomično preklopljeni (30-35°), a feritna faza (C_4AF) nalazi se u relativno maloj količini što je u skladu s literaturnim podacima[11]. Također je prisutan kalcit ($CaCO_3$) i kalcij – sulfat hemihidrat ($CuSO_4 \times 0,5\ H_2O$). Nakon 1 dana hidratacijom nastaje etringit

($C_3A*3CaSO_4*32H_2O$, 9°), portlandit ($Ca(OH)_2$, 18°) i amorfna C – S – H faza. Procesom hidratacije dolazi do promjena intenziteta difrakcijskih maksimuma, uočljivo je smanjenje intenziteta difrakcijskog maksimuma alita, belita, kalcita ($CaCO_3$), C_3A, i C_4AF u odnosu na PC. No, snimljeni difraktogrami su slični zbog toga što su još uvijek prisutne velike količine alita i belita koje nisu reagirale.

Zbog boljeg razumijevanja utjecaja aditiva na tijek hidratacije na slici 30. prikazani su rezultati XRD pripremljenog uzorka PC i PC sa dodatkom 0,4 mas.% superplastifikatora nakon 1 dana hidratacije. U oba uzorka je prisutna etringitna faza i portlandit ($Ca(OH)_2$). U odnosu na čisti PC dodatkom superplastifikatora uočljiva je manja količina $Ca(OH)_2$ i etringita što ukazuje da je doseg hidratacije manji. Promjene u intenzitetu difrakcijskog maksimuma za kalcit ($CaCO_3$) su neznatne, no dodatkom superplastifikatora intenzitet je veći za alit i belit što znači da su manje izreagirali.

Na slici 31. prikazani su difraktogrami PC nakon 1 dana hidratacije i PC sa dodatkom 0,4 mas.% superplastifikatora nakon 28 dana. Kod oba uzorka došlo je do nastajanja etringita i portlandita ($Ca(OH)_2$) te amorfnog C-S-H gela. Intenziteti kalcita u oba uzorka su slični. Dodatkom superplastifikatora intenzitet alitne i belitne faze se smanjuje pa se očekuje veća količina kalcijevog hidroksida ($Ca(OH)_2$), no uspoređujući difraktograme vidljiv je manji intenzitet portlandita (18°). Zbog manjeg intenziteta alitne i belitne faze očekuju se veće čvrstoće (slika 39).

Zbog praćenja procesa hidratacije PC s dodatkom aditiva napravljena je usporedba difraktograma nakon 1 i 28 dana hidratacije (slika 32.). Potvrđen je nastanak etringita, portlandita i C-S-H faze. Prisutan je manji intenzitet alita i belita u odnosu na kalcit nakon 28 dana hidratacije. Općenito, intenziteti difrakcijskih maksimuma alita, belita i kalcita su niži nakon 28 dana hidratacije u odnosu na hidrataciju nakon 1 dana, tj. veći su kod $Ca(OH)_2$ i etringita čime su čvrstoće očekivano veće (slika 39). Kvantitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom moguće je odrediti maseni udio pojedinih kristalnih faza u uzorku hidratiziranog portland cementa, no postupak je vrlo složen, te i uz najveću pažnju i ekspertno znanje točnost iznosi ±3 % (uz dobro definiran standard, vrlo pažljivu homogenizaciju i pripravljene čiste mineralne faze kojih je maseni udio potrebno odrediti). Stoga je u ovom radu izvršena samo kvalitativna interpretacija rezultata rendgenske difrakcijske analize.



Slika 39. Prikaz usporedbe tlačnih čvrstoća pripremljenih uzoraka PC i uzorka PC sa dodatkom 0,4 mas.% superplastifikatora nakon 1 i 28 dana

Dobiveni uzorci analizirani su metodom termičke analize. Rezultati TGA (slike 33, 34 i 35) ukazuju da zagrijavanjem uzoraka dolazi do gubitka mase. Gubitak mase, koji se javlja zbog raspada hidratnih faza (etringit i C-S-H gel), portlandita ($Ca(OH)_2$) i kalcita ($CaCO_3$), odvija se kontinuirano do ~ 900 °C nakon čega više nije prisutna promjena mase analiziranih uzoraka. Pri nižim temperaturama odvija se raspad AF_m i AF_t faze te slabo vezane vode u C – S – H gelu. Od 400-470 °C odvija se raspad $Ca(OH)_2$ na CaO i H_2O, a od 500-750 °C se raspada $CaCO_3$ na CaO i CO_2. Ovi su procesi relativno brzi i daju jasan gubitak mase koji se može kvantificirati (slike 36, 37 i 38).

Kvantitativno, najveći gubitak postiže se kod PC sa dodatkom aditiva nakon 28 dana hidratacije (slika 38), dok se najmanji gubitak postiže dodatkom aditiva nakon 1 dana hidratacije (slika 37). Također, uzorak PC sa dodatkom 0,4 % aditiva nakon 28 dana hidratacije ima više $Ca(OH)_2$ nego uzorak koji nema dodanog aditiva, dok uzorak sa dodatkom aditiva nakon 1 dana hidratacije ima najmanju količinu $Ca(OH)_2$ od njih svih.

6. ZAKLJUČAK

- dodatkom aditiva smanjena je potrebna količina vode za postizanje standardne konzistencije cementne paste.
- izrazito smanjenje potrebne količine vode uočeno je dodatkom superplastifikatora gdje je ušteda vode približno pet puta veća nego dodatkom plastifikatora.
- dodatak superplastifikatora utječe na porast tlačne čvrstoće tijekom hidratacije portland cementne paste. Veći maseni udio dodanog superplastifikatora daje veće tlačne čvrstoće pripremljenih cementnih pasti.
- uporabljeni plastifikator djeluje kao inhibitor procesa hidratacije. U ranom razdoblju hidratacije vrijednost tlačnih čvrstoća dodatkom 0,2 i 0,6 mas.% plastifikatora su vrlo niske.
- tlačna čvrstoća uzorka pripravljenog dodatkom 0,6 mas.% plastifikatora nakon 28 dana hidratacije veća je od referentne vrijednosti cementne paste bez dodatka aditiva.
- rendgenskom difrakcijskom analizom portland cementa određene su glavne mineralne faze: alit (C_3S), belit (C_2S), trikalcij-aluminat (C_3A) i feritna faza (C_4AF).
- nakon 1 dana hidratacije nastaje etringit, portlandit ($Ca(OH)_2$) i amorfna C-S-H faza.
- eksperimentalno određen porast čvrstoće posljedica je povećanja dosega hidratacije što je eksperimentalno potvrđeno u razdoblju od 1 dana do 28 dana hidratacije smanjenjem intenziteta difrakcijskih maksimuma alita, belita i kalcita, te povećanjem intenziteta difrakcijskih maksimuma $Ca(OH)_2$ i etringita
- rezultati termičke analize potvrđuju rezultate rendgenske difrakcije, te se kvantitativno najveći gubitak mase postiže kod portland cementa sa dodatkom aditiva nakon 28 dana hidratacije, a najmanji dodatkom aditiva nakon 1 dana hidratacije. Također, obradom TG krivulje moguće je kvantitativno odrediti maseni udio $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ u hidratiziranim uzorcima.
- za svaku namjenu potrebno je *prethodno utvrditi* kompatibilnost cementa i aditiva

7. LITERATURA

1. Bjegović, D., Štirmer, N., Teorija i tehnologija betona, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2015.
2. Matusinović, T., Inženjerstvo mineralnih veziva (interna skripta), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
3. Ukrainczyk, V., Beton - Struktura, Svojstva, Tehnologija, Alcor, Zagreb, 1994
4. http://www.lafargeholcim.com/cement-solutions (pristupila 19.7.2017.)
5. http://www.cemex.hr/Povijestcementaibetona.aspx (pristupila 16.8.2017.)
6. http://www.gradimo.hr/clanak/povijest-betona/37675 (pristupila 16.8.2017.)
7. http://www.understanding-cement.com/history.html (pristupila 16.8.2017.)
8. http://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf (pristupila 29.8.2017.)
9. https://hr.wikipedia.org/wiki/Cement (pristupila 29.8.2017.)
10. Tehnički propis za cement za betonske konstrukcije, Narodne novine 64/05 i NN 74/06
11. Đureković, A., Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996, str. 1-192.
12. http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=11190 (pristupila 16.8.2017.)
13. http://archive.cnx.org/contents/d6150b4e-f8a1-434c-8402-ee1dfadf72c2@9/chemical-composition-of-portland-cement(pristupila 29.8.2017.)
14. Illston, J. M., Domone, P. L. J., Construction materials, Their nature and behaviour, Third edition, ed., Spon Press, 2006.
15. Diamond, S., "Cement pastes: rheology and evolution of properties and structures", Proc 7th ICCC, Paris, Vol IV (1980) 113-123.
16. http://cnx.org/contents/Lbv3xcBF@11/Hydration-of-Portland-Cement(pristupila 19.7.17.)
17. http://www.mapei.com/CA-EN/tech-talk-post.asp?IDPost=164(pristupila 16.8.2017.)
18. https://www.researchgate.net/publication/251624096_The_sulphate_resistance_of_cements_containing_red_brick_dust_and_ground_basaltic_pumice_with_sub-microscopic_evidence_of_intra-pore_gypsum_and_ettringite_as_strengtheners (pristupila 16.8.2017.)

19. Štrimer., N., Utjecaj građevnog materijala na okoliš, Radovi zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 1 (2012), 293-311.
20. Best available techniques for the cement industry, CEMBUREAU-The European Cement Association, Brussels, 1999.
21. Walter H. Duda, Cement-Data-Book, Bauverlag GMBH Wiesbaden, Berlin 1975.
22. Popović, K., Kamenić, N., Rosković, R., Petrović, Ž., Pletikosić, M., Garilović,J., Proizvodnja cementa-održiva tehnologija prihvatljiva za okoliš, Interdisciplinarno znanstveno-stručni simpozij – Graditeljstvo i okoliš, HDGK, Brijuni, 2002, str. 219.-227.
23. Popović, K., Rosković, R., Bjegović, D., Proizvodnja cementa i održiv razvoj, GRAĐEVINAR **55** (2003) 4, 201-206.
24. https://www.pozega-tz.hr/znamenitosti (pristupila 29.8.2017.)
25. N. Vrbos, Dodaci za cementne kompozite (nastavni materijal), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
26. Šimunović, M., Utjecaj superplastifikatora na svojstva cementnog kompozita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
27. Kreijger, P.C., Plasticizers and dispersing admixtures, Proc. Int. Congr. on Admixtures, The Construction Press, Lancaster (1980) 1-17.
28. Powers, T.C., The properties of fresh concrete, John Wiley and Sons, New York, 1968.
29. Moore, W. J., Physical Chemistry, Longman Publ., 5th Ed., London, 1974., str. 475-519.
30. Đureković, A., Cement pastes of low water to solid ratio: An investigation of the porosity characteristics under influence of a superplasticizer and silica fume, Cem.Concr.Res., 25 (1995) 365-375
31. Gilja, V., Svojstva kompleksnih spojeva biopolimera kazeina i željezovih oksida, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
32. Lužaić, N., Toplina hidratacije cementnog materijala, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

8. ŽIVOTOPIS

[redacted] Godine 1999. polazim u prvi razred Osnovne škole Julije Kempfa. Tijekom osnovne škole upisujem Osnovnu glazbenu školu u Požegi (2001. godine), instrument klavir. Tijekom pohađanja osnovne i glazbene škole dodatno upisujem tečaj engleskog i njemačkog jezika. Nakon osnovnoškolskog obrazovanja, 2007. godine upisujem Gimnaziju u Požegi, opći smjer te 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala. Obrana završnog rada održala se 17.7.2015., nakon čega upisujem Diplomski studij Kemije i inženjerstva materijala.