

# Kinetička analiza rane hidratacije portland cementa uz dodatak aditiva i zasićenog zeolita

---

Jajetić, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:587341>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KINETIČKA ANALIZA RANE HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA**  
**UZ DODATAK ADITIVA I ZASIĆENOG ZEOLITA**

**ZAVRŠNI RAD**

**HRVOJE JAJETIĆ**

Matični broj: 894

Split, rujan 2018.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**KINETIČKA ANALIZA RANE HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA**  
**UZ DODATAK ADITIVA I ZASIĆENOG ZEOLITA**

**ZAVRŠNI RAD**

HRVOJE JAJETIĆ

Matični broj: 894

Split, rujan 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**KINETIC ANALYSIS OF EARLY HYDRATION OF PORTLAND  
CEMENT WITH ADDITION OF ADMIXTURE AND SATURATED  
ZEOLITE**

**BACHELOR THESIS**

HRVOJE JAJETIĆ

Parent number: 894

Split, September 2018.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 29. studenog 2017. godine

**Mentor:** doc. dr. sc. Damir Barbir

### KINETIČKA ANALIZA RANE HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA UZ DODATAK ADITIVA I ZASIĆENOG ZEOLITA

Hrvoje Jajetić, matični broj 894

#### Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj dodatka aditiva i zeolita zasićenog cinkom na ranu hidrataciju portland cementa pri 20 °C i vodocementnom omjeru,  $V/C=0,5$  i voda/kruo omjeru,  $V/K=0,5$ . Pomoću računalnog programa određena je toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranoosti za uzorke bez i uz dodatak superplastifikatora te uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % zasićenog zeolita. Također je provedena kinetička analiza eksperimentalnih podataka stupnja proreagiranoosti pomoću računalnog programa Mathcad. Iz rezultata je vidljivo da uvođenjem dodataka u reakcijski sustav cement – voda dolazi do promjene termonaponske veličine tijekom hidratacije cementnih pasti. Povećanjem udjela zasićenog zeolita u uzorku, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranoosti pokazuju niže vrijednosti. Dodatak superplastifikatora i zasićenog zeolita u portland cementu utječe na kinetiku hidratacije cementa, što je vidljivo iz kinetičkih parametara.

**Ključne riječi:** toplina hidratacije, zeolit, mikrokolorimetrija, kinetički model, Mathcad

**Rad sadrži:** 52 stranice, 13 slika, 14 tablica, 9 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir - mentor

**Datum obrane:** (21.09.2018.)

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 03 (November 29<sup>th</sup> 2017)

**Mentor:** doc.dr.sc. Damir Barbir

### KINETIC ANALYSIS OF EARLY HYDRATION OF PORTLAND CEMENT WITH ADDITION OF ADDITIVE AND SATURATED ZEOLITE

Hrvoje Jajetić, parent number 894

#### **Abstract:**

This work examines the influence of addition of admixture and zeolite saturated with zinc on early hydration of Portland cement at 20°C and water/cement ratio,  $w/c = 0.5$  and water/solid ratio,  $w/s = 0.5$ . Heat of hydration, the rate of heat released and the degree of hydration are determined by a computer program for samples without and with the addition of superplasticizer and addition of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt.% saturated zeolite. Also, the kinetic analysis of experiments data of the degree of hydration was carried out using a computer program Mathcad. From the results it is apparent that introducing additive into the cement-water system will change the voltage during cement pastes hydration. By increasing the proportion of saturated zeolite in the sample, the rate of heat released and degree of hydration show lower values. The addition of superplasticizer and saturated zeolite to Portland cement affects the kinetics of cement hydration, as can be seen from kinetic parameters.

**Keywords:** heat hydration, zeolite, microcalorimetry, kinetic model, Mathcad

**Thesis Contains:** 52 pages, 13 figures, 14 tables, 9 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence Committee:**

1. Ph. D. Pero Dabić, Full prof. – chair person
2. Ph. D. Miroslav Labor – Associate prof. - member
3. Ph. D. Damir Barbir – Assistant prof. - supervisor

**Defence date:** September, 21<sup>th</sup> 2018.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology, Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom doc. dr. sc. Damira Barbira, u vremenu od travnja do lipnja 2018. godine.



Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, te na savjetima i samoj pomoći pri izradi završnoga rada.

Zahvaljujem se također i sveukupnome Zavodu za anorgansku tehnologiju na uzajamnoj pomoći i povjerenju.

Zahvaljujem se obitelji, sestri, Karli, prijateljima i svima ostalima koji su bili podrška u ostvarivanju ovoga rada.

## ZADATAK ZAVRŠNOGA RADA

- Pripremiti portland cement CEM I i prirodni zeolitni tuf zasićen cinkovim ionima. Također, pripremiti 4%-tnu otopinu superplastifikatora Kemament L10.
- Izvršiti mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije portland cementa CEM I pri 20 °C i  $V/C = 0,5$ .
- Odrediti toplinu hidratacije portland cementa CEM I pri 20 °C i  $V/K = 0,5$  uz dodatak 5, 10, 15, 20, 25, 30 mas. % zasićenog zeolitnoga tufa.
- Pomoću računalnoga programa „Hidratacija cementa“ izračunati toplinu hidratacije, brzinu oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti nakon 48 sati hidratacije.
- Pokazati kinetički model hidratacije cementa uz dodatak zasićenoga zeolita te približno odrediti kinetičke parametre sa slike.
- Dobivene rezultate obraditi, prikazati tabelarno i grafički te izvesti valjane zaključke.

## SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj dodatka aditiva i zeolita zasićenog cinkom na ranu hidrataciju portland cementa pri 20 °C i vodocementnom omjeru,  $V/C=0,5$  i voda/kruto omjeru,  $V/K=0,5$ .

Pomoću računalnog programa određena je toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke bez i uz dodatak superplastifikatora te uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % zasićenog zeolita.

Također, provedena je kinetička analiza eksperimentalnih podataka stupnja proreagiranosti pomoću računalnog programa Mathcad.

Iz rezultata je vidljivo da uvođenjem dodataka u reakcijski sustav cement – voda dolazi do promjene termonaponske veličine tijekom hidratacije cementnih pasti.

Povećanjem udjela zasićenog zeolita u uzorku, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti pokazuju niže vrijednosti.

Dodatak superplastifikatora i zasićenog zeolita u portland cementu utječe na kinetiku hidratacije cementa, što je vidljivo iz kinetičkih parametara.

## **SUMMARAY:**

This work examines the influence of addition of admixture and zeolite saturated with zinc on early hydration of Portland cement at  $20^{\circ}\text{C}$  and water/cement ration,  $w/c = 0.5$  and water/sold ratio,  $w/s = 0.5$ .

Heat of hiydration, the rate of heat released and the degree of hydration are determined by a computer program for samples without and with the addition of superplasticizer and addition of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt.% saturated zeolite.

Also, the kinetic anylis of experiments dana oft he degree of hydration was carried out using a computer program Matchcad. From the results it is apparent that introducing additive into the cement-water system will change the voltage during cement pastes hydration.

By increasing the proportion of saturated zeolite int he sample, the rate of heat released and degree of hydration show lower values.

The addition of superplasticizer and saturated zeolite to Portland cement affects the kinetics of cement hydration, as can be seen from kinetic parameters.

# SADRŽAJ

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| <b>UVOD</b> .....   | 1                                   |
| <b>1. OPĆI DIO</b> .....  | <b>2</b>                            |
| <b>1.1 Cement</b> .....   | <b>3</b>                            |
| 1.1.2. Silikatni ili portland cement.....                                 | 4                                   |
| <b>1.2 Hidratacija i vezivanje cementa</b> .....                          | <b>8</b>                            |
| 1.2.1. Hidratacija portland cementa .....                                 | 8                                   |
| <b>1.3. Dodaci cementu</b> .....  | <b>11</b>                           |
| 1.3.1. Zamjenski dodaci .....   | 11                                  |
| 1.3.2. Vapnenac kao dodatak cementu.....                                  | 12                                  |
| 1.3.3. Granulirana troska visoke peći, GTVP, kao dodatak cementu .....    | 12                                  |
| 1.3.4. Silicijska prašina, SiO <sub>2</sub> , kao dodatak cementu .....   | 13                                  |
| 1.3.5. Zeolit kao dodatak cementu .....                                   | 14                                  |
| <b>1.4. Superplastifikatori</b> .....                                     | <b>18</b>                           |
| 1.4.1. Kemijski tipovi superplastifikatora.....                           | 18                                  |
| 1.4.2. Mehanizam djelovanja superplastifikatora .....                     | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| 1.5.3. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa .....           | 17                                  |
| <b>1.5. Metode praćenja hidratacije cementa</b> .....                     | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| 1.5.1. Mikrokolorimetrija .....   | 18                                  |
| <b>1.6. Kinetički model</b> .....   | <b>19</b>                           |
| 1.6.1. Približno određivanje kinetičkih parametara: .....                 | 19                                  |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                                       | <b>23</b>                           |
| <b>2.1 Cilj rada</b> .....  | <b>24</b>                           |
| <b>2.2. Karakterizacija uzoraka</b> .....                                 | <b>24</b>                           |
| 2.2.1. Prirodni zeolit .....  | 25                                  |
| 2.2.2 Portland cement, CEM I 42,5 R.....                                  | 24                                  |
| <b>2.3. Priprema uzoraka za mikrokolorimetrijsko mjerenje</b> .....       | <b>26</b>                           |
| <b>2.4. Aparatura za provedbu diferencijalne mikrokolorimetrije</b> ..... | <b>26</b>                           |
| <b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....                                      | <b>24</b>                           |
| <b>4. ZAKLJUČCI</b> .....   | <b>51</b>                           |
| <b>5. LITERATURA</b> .....  | <b>52</b>                           |

U kemiji cementa radi jednostavnosti prikaza često se upotrebljavaju skraćene oznake, kako za sastojke cementa tako i za nastale hidratizirane produkte.

U ovom radu su korištene neke od tih skraćenic. Radi lakšeg razumijevanja dan je njihov popis :

SiO<sub>2</sub> -----> silicijska prašina

GTVP -----> granulirana troska visoke peći

C -----> CaO

Š -----> SO<sub>3</sub>

A -----> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

F -----> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

H -----> H<sub>2</sub>O

C<sub>3</sub>S -----> 3CaO°SiO<sub>2</sub> (trikalcij silikat) – alit

C<sub>2</sub>S -----> 2CaO°SiO<sub>2</sub> (dikalcij silikat) – belit

C<sub>3</sub>A -----> 3CaO°Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trikalcij aluminat) – aluminatna faza

C<sub>4</sub>AF -----> 4CaO°Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>°Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tetrakalcij aluminat ferit) – aluminat feritna faza

C-S-H -----> kalcij- silikat- hidratna faza

CH -----> Ca(OH)<sub>2</sub> – kalcijev hidroksid

V/C -----> omjer voda-cement

V/K -----> omjer voda-kruto

## UVOD

U graditeljskoj praksi, naziv cement koristi se kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ta svojstva očituju se vezivanjem i pod vodom pri čemu se najčešće misli na beton ili mort kao cementne kompozite. Ova hidraulična svojstva posljedica su reakcija hidratacije njegovih sastojaka pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su C-S-H, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF te spojevi sa sulfatima.<sup>1</sup>

Proces hidratacije podrazumijeva reakciju između fino usitnjenog cementnog veziva, tj. cementa i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima. Uvođenjem dodataka u reakcijski sustav V/C, sustav se proširuje i tako postaje još složeniji. Mikrokalorimetrijskim određivanjem topline hidratacije u ovako proširenom sustavu nastoji se iz pojave maksimalne vrijednosti topline hidratacije u odnosu na vrijeme hidratacije odrediti utjecaj tih dodataka na sam proces hidratacije cementa.

Pojava maksimalne amplitude, tj. vrijednosti hidratacije topline kao „pika“ na vremenskoj osi hidratacije, daje uvid na procese vezivanja takvog cementnog kompozita. Iz tih ovisnosti može se dobiti i uvid o utjecaju samog dodatka na proces topline hidratacije samog cementnog kompozita.

## **1.OPĆI DIO**



## 1.1 Cement

Cement je građevni, vezivni te kompozitni materijal dobiven usitnjavanjem pečenog klinkera i gipsa u fini prah. Koristi se za pripremu betona, mortova i žbuka miješanjem u određenim omjerima s punilima (pijeskom, tucanikom) te vodom.

Danas, suvremena proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cemenata koji se mogu različito podijeliti prema Standardima ili Normama. Definicija cementa prema prijedlogu europske norme za cement EN 197-1 je: „Cement je hidraulično vezivo, tj. fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima, a nakon otvrdnjavanja ima postojani volumen“.<sup>2</sup>

Prema europskoj normi EN 197-1 (u kojoj se uklapaju i hrvatske norme – HRN) su definirani i klasificirani cementi opće namjene. Cementi opće namjene podijeljeni su u 5 glavnih vrsta:

- CEM I
- CEM II
- CEM III
- CEM IV
- CEM V

Prema EN 197-1 za CEM I potrebno je da taj cement zadovolji i karakteristike prikazane u tablici 1.

**Tablica 1.** Prikaz normi za cement CEM I, EN 197-1<sup>3</sup>

| <i><b>Kemijska svojstva cementa</b></i>  | <i><b>Zahtjev EN197-1</b></i> |
|--|-------------------------------|
| Sadržaj sumpora (SO <sub>2</sub> )       | < 4,0%                        |
| Sadržaj klorida                          | < 0,1%                        |
| Gubitak žarenja                          | < 5,0%                        |
| Netopljivi ostatak                       | < 5,0%                        |
| <i><b>Fizikalna svojstva cementa</b></i> |                               |
| Početak vezivanja (min)                  | > 60,0                        |
| Stabilnost                               | < 10,0                        |
| <i><b>Mehanička svojstva cementa</b></i> |                               |
| Čvrstoća na tlak – 2d (MPa)              | > 20,0                        |
| Čvrstoća na tlak- 28d (MPa)              | > 42,56 – 2,5                 |

### 1.1.2. Silikatni ili portland cement

Silikatni ili portland cement je najvažnija vrsta cementa koji se uopće dobiva. Cementni klinker kao njegov osnovni sastojak dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine pri temperaturi 1350-1450 °C. Ova sirovina predstavlja prirodnu ili umjetnu smjesu karbonatne i glinene komponente. Takav pečeni proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna, CaO, melje zajedno s određenim iznosom prirodnog gipsa ili sadre u količini (2-4%) i tada predstavlja konačni proizvod, tj portland cement.

Sirovine za proizvodnju portland cementa mogu biti prirodni materijali, ili industrijski proizvodi. Polaznu prirodnu smjesu čini smjesa vapnenca i glinene komponente koje se dodaju u omjeru:

Vapnena komponenta: glinena komponenta =3:1

Ove osnovne prirodne sirovine sadrže okside kalcija, silicija, aluminijska i željeza koji se nalaze u prirodi, vapnencu i glini. Sastojci u sirovini se vrlo rijetko nalaze u željenom omjeru pa se najčešće moraju proračunati omjeri za pripremu smjese koja će

imati jednu komponentu bogatu vapnom i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom glinene komponente, najčešće vapnenac i glina odnosno lapor.<sup>2</sup>

Vapnenac i glina sastoje se uglavnom od kalcijeva karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) i oksida silicija ( $\text{SiO}_2$ ), aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i željezovog oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Vapnenac je po kemijskom sastavu kalcijev karbonat.

Proizvodnja portland cementa, koja je započela polovicom 19. stoljeća, brzo se širila svijetom. U tim počecima je i njegoa kvaliteta bila vrlo različita. Veliki utjecaj na razvoj imali su graditeljski ostaci iz antičkih vremena.

Godine 1824. J. Aspdin je nakon niza pokušaja uspio proizvesti umjetni kamen koji je nazvao portland cement, a prvi pravi portland cement proizveo je I. C. Johnson 1884. godine pečenjem pri temperaturi sinteriranja.

Proces proizvodnje portland cementa sastoji se od nekoliko faza:<sup>1,4</sup>

- prvo se vapnenac i glina, kao osnovne sirovine, usitne i homogeniziraju,
- homogenizirana miješavina se uvodi u predkalcinatore pa u rotacijsku peć uz postupno zagrijavanje, voda ishlapi, dolazi do razlaganja karbonata prema reakciji:



Nastali  $\text{CO}_2$  se otplini iz peći.

- zatim dolazi do procesa sinteriranja pri temperaturi 1350-1450 °C, a miješavina prelazi u kalcij silikate i kalcij aluminate te manji dio u druge spojeve,
- tako nastali cementni klinker nakon izlaska iz rotacijske peći se hladi, te se uklanja slobodno vapno,
- ohlađeni klinker se zatim, uz dodatak gipsa (kalcijeva sulfata), melje i time istovremeno homogenizira u sitnu prašinu koja predstavlja konačni proizvod, portland cement.

Glavni sastojci portland cementa prikazani su u tablici 2

**Tablica 2.** Glavni sastojci portland cementa<sup>2</sup>

| <i>Mineral</i>  | <i>Kratika</i>        | <i>Naziv</i>                    |
|---|-----------------------|---------------------------------|
| $3\text{CaO}^\circ\text{SiO}_2$                                     | $\text{C}_3\text{S}$  | trikalcijev silikat             |
| $2\text{CaO}^\circ\text{SiO}_2$                                     | $\text{C}_2\text{S}$  | dikalcijev silikat              |
| $3\text{CaO}^\circ\text{Al}_2\text{O}_3$                            | $\text{C}_3\text{A}$  | trikalcijev aluminat            |
| $4\text{CaO}^\circ\text{Al}_2\text{O}_3^\circ\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ | tetrakalcijev aluminat<br>ferit |

Osim ova četiri glavna sastojka (minerali klinkera) u portland cementu postoje i male količine alkalijskih oksida ( $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ), magnezijeva oksida ( $\text{MgO}$ ), gipsa ( $\text{CaSO}_4$ ) dodanog prilikom mljevenja te oko 2 mas. % drugih manje važnih spojeva. Ova četiri glavna sastojka portland cementa su nositelji svojstava cementnog veziva, a u tablici 3 prikazana su njihova osnovna svojstva.

**Tablica 3.** Osnovna svojstva vezivnih minerala cementnog klinkera (cementa)<sup>2</sup>

| <i>Sastojak</i>                           | <i>Utjecaj na svojstva</i>   |
|---|--|
| C <sub>3</sub> S – alit                   | <ul style="list-style-type: none"><li>- vrlo brzo hidratizira i očvršćava,</li><li>- doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije),</li><li>- za cemente većih ranih čvrstoća treba povećati količinu C<sub>3</sub>S</li></ul>                 |
| B-C <sub>2</sub> S – belit                | <ul style="list-style-type: none"><li>- sporo hidratizira i očvršćava,</li><li>- utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije),</li><li>- za cemente niske topline hidratacije treba povećati količinu C<sub>2</sub>S</li></ul>         |
| C <sub>3</sub> A – aluminatna faza        | <ul style="list-style-type: none"><li>- doprinosi ranoj čvrstoći (velika toplina hidratacije),</li><li>- reakcijom sa sulfatima stvara etringit, što je nepoželjno,</li><li>- za sulfatootporne cemente treba smanjiti količinu C<sub>3</sub>A</li></ul> |
| C <sub>4</sub> AF – aluminat-feritna faza | <ul style="list-style-type: none"><li>- nema značajnijeg utjecaja na svojstva,</li><li>- utječe jedino na boju cementa (više C<sub>4</sub>AF → sivi cement, manje C<sub>4</sub>AF → svjetliji cement)</li></ul>  |

Od glavnih sastojaka sirovine CaO je izrazito bazičan i u relativno malim količinama, ako nije vezan, može izazvati nepostojanost volumena cementa, SiO<sub>2</sub> je izrazito kiseo, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su također kiselog karaktera u odnosu na vapno.

## 1.2 Hidratacija i vezivanje cementa

Miješanjem cementa kao veziva s vodom dolazi do procesa hidratacije. Tim procesom odvija se cijeli niz kemijskih reakcija između cementa i vode, odnosno cementnih sastojaka klinker mineralna i sulfata (gipsa) s vodom. Te se reakcije međusobno preklapaju i odvijaju različitim brzinama. Ovakav reakcijski sustav, s vremenom prelazi iz plastične, lako obradive cementne paste u krutu, kamenu sličnu tvar. Taj nagli gubitak viskoznosti naziva se „početak vezivanja“.

Kraj vezivanja karakteriziran je pojavom stabilizacije oblika stvrdnute cementne paste. Stoga se prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto, kamenu slično stanje naziva vezivanje cementa. Ova solidifikacija je posljedica stvaranja isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. otvrdlu cementnu pastu ili cementni kamen. Hidratacija portland cementa je vrlo složen proces u kojem se događaju procesi otapanja i taloženja. Završnu fazu vezivanja cementa karakterizira pojava koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase cementne paste.

### 1.2.1. Hidratacija portland cementa

Hidratacija portland cementa je vrlo složen proces u kojem se događaju procesi otapanja i taloženja. Ti procesi se javljaju kada anhidridni cementni prah dođe u kontakt s vodom. Hidrationske reakcije odvijaju se istodobno, utječući jedna na drugu. Napredovanje procesa hidratacije utječe kako na kemijska, fizikalna, mehanička tako i na električna svojstva cementne paste. Praćenje napredovanja procesa hidratacije ostvaruje se različitim metodama i tehnikama.

Kemijska reakcija između cementa i vode odvija se na granici faza vode i čestica cementa, tvoreći u početku, uglavnom kalcijev hidroksid i cementni gel te nešto etringita.

Jedna od posljedica kemijskih reakcija između cementnih sastojaka i vode je vezivanje, tj. transformacije plastične, fluidne i obradive cementne suspenzije u pastu koja više ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Završnu fazu vezivanja cementa

karakterizira pojava koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase cementne paste. Zbog te se pojave prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u kruto stanje slično kamenu naziva stvrdnjavanjem, tj. solidifikacijom cementnog veziva. Solidifikacija je posljedica stvaranja međusobno isprepletenih komponenti hidratacije koji čine prijelaz cementne paste u njeno konačno stanje, tj. cementni kamen.<sup>5</sup>

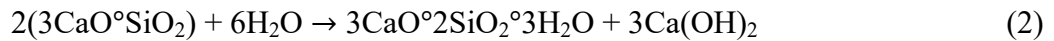
Aluminati,  $C_3A$  i  $C_4AF$  reagiraju prvi, stvarajući kalcij-aluminate hidrate koji osiguravaju takvu strukturu koja omogućuje skrućivanje. Sulfati u gipsu u sustavu, reagiraju s aluminatima tako da ih ugrađuju u kalcij-sulfoaluminate hidrate, etringit. Na taj način se usporava reakcija aluminata s vodom i cementna pasta zadržava plastičnost. Nakon toga slijedi reakcija  $C_3S$  i vode pri čemu nastaje kalcijev hidroksid i cementni gel. S vremenom etringit dalje reagira s  $C_3A$  i vodom tvoreći različite kalcij-sulfoaluminatne hidrate.

$C_3A$  reagira s vodom i kalcijevim hidroksidom pri čemu nastaje tetrakalcij-aluminatni hidrat,  $C_4AH_{13}$ . Nakon nekog vremena zaostaje jako malo etringita.  $C_3S$  i  $C_2S$ , koji čine oko 75 % cementne mase, hidratiziraju dajući kalcijev hidroksid i cementni gel. Čvrstoća i ostala svojstva hidratiziranog cementa su posljedica hidratacije u sustavu portland cement-voda.<sup>1,2</sup>

Prema tome složeni reakcijski sustav cement-voda, koji je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih hidratiziranih spojeva i vodene otopine različitih iona teško je i opisati jednom kemijskom jednadžbom. Ovaj vrlo složen sustav pokazuje karakteristike fino disperznih heterogenih sustava u kojem su brzine reakcija i mehanizmi odvijanja procesa usko povezani za granične površine faza. Sastojci reakcijske smjese mogu biti raspodijeljeni u dvije ili više faza i reakcije se u njima mogu odvijati u volumenu jedne, jedne i druge ili na granici površina faza.

Proces hidratacije silikatnog ili portland cementa zbog njegove složenosti prikazuje se pojednostavljenim reakcijama pojedinih sastojaka njegovog klinkera.

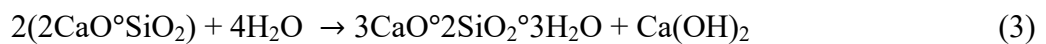
Hidratacija C<sub>3</sub>S ili alita:



Hidratacijom dolazi do povećanja topline te do promjene pH vrijednosti.

Hidratacijom alita i belita je slična, samo što je kod hidratacije belita brzina hidratacije manja i oslobođena toplina je manja.

Hidratacija C<sub>2</sub>S ili belita (β-C<sub>2</sub>S):



Hidratacija C<sub>3</sub>A:



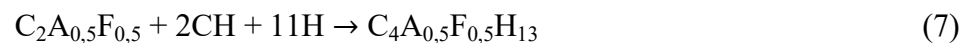
U prisutnosti vapna, aluminatna faza reagira s vodom prema jednadžbi:



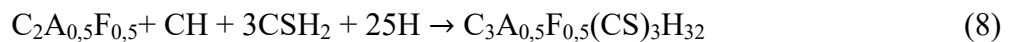
a u prisutnosti i gipsa uz vapno, C<sub>3</sub>A hidratizira stvarajući etringit:



Hidratacija C<sub>4</sub>AF:

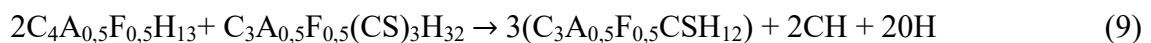


U prisutnosti vapna i gipsa, hidratacijom feritne faze nastaje trisulfatna faza:



Af<sub>f</sub>-faza

Kad se utroši sav gips, C<sub>4</sub>A<sub>0,5</sub>F<sub>0,5</sub>H<sub>13</sub> reagira s Af<sub>f</sub>-fazom dajući monosulfatnu fazu:



Af<sub>m</sub>-faza



Nakon nekoliko sati hidratacije oko svake čestice cementa stvara se C-S-H gel, dok kalcijev hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H gel i CH stalno rastu, popunjavajući prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva.<sup>1</sup>

### **1.3. Dodaci cementu**

Tijekom proizvodnje cementa i pri upotrebi cementa kao veziva mogu se koristiti različiti materijali kao dodaci. Nazivaju se zamjenski dodaci ako zamjenjuju cement ili njegov klinker. Kao zamjenski dodaci mogu se koristiti: vapnenac, silicijska prašina, leteći pepeli, granulirana troska visoke peći (GTVP), gips, zeolit i dr.

#### **1.3.1. Zamjenski dodaci**

Zamjenski dodaci dodaju se cementu iz dva osnovna i praktična razloga. Prvi razlog je ekonomski jer se najskuplji dio portland cementa zamjenjuje u što većem iznosu jeftinijim materijalom koji bi se mogao uklopiti u složene procese hidratacije. Zamjenom klinkera ovim dodacima dobivaju se nove vrste cementa, koje se ovisno o vrsti dodatka posebno i klasificiraju.

Drugi razlog je poboljšanje određenih ili postizanje naročitih svojstava kompozitnog materijala – veziva. Dodaju se u iznosu od 5 mas. % i više u odnosu na masu cementa i aktivno sudjeluju u procesu hidratacije.

Mineralni, zamjenski dodaci mogu se podijeliti na prirodne materijale: pucolani, diatomejske zemlje, vulkanske pepele i industrijske materijale: leteći pepeli, troska visokih peći, filtarska SiO<sub>2</sub> prašina, pepeo rižinih ljuski itd. Obzirom na tip reakcije koja se javlja u procesu hidratacije i vezanja, ovi zamjenski dodaci se svrstavaju u nekoliko grupa:

- dodaci koji posjeduju potencijalno hidraulično svojstvo za koje je potreban aktivator (troske visokih peći)
- dodaci koji posjeduju djelomično hidraulično svojstvo, ali i pucolansko svojstvo (leteći pepeli s viskom sadržajem CaO)
- dodaci s visokom pucolanskom aktivnošću (filtarska SiO<sub>2</sub> prašina, pepeo rižinih ljuski)
- dodaci koji predstavljaju normalne pucolane
- zeoliti
- različite mineralne tvari (sporo ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski ili pepeli termoelektrana i dr.

### 1.3.2. Vapnenac kao dodatak cementu

Vapnenac (CaCO<sub>3</sub>) je prirodni materijal, jeftin izvor sirovine, smanjuje potrebu za vodom te poboljšava početnu čvrstoću. Sve više se upotrebljava u graditeljstvu. Kao dodatak je praktično inertan, ali djeluje fizikalno na svojstva betona. Koristi se kao mineralni dodatak, nadomjestak za leteći pepeo i trosku, ukoliko postoji nedostatak istih. Prilikom dodavanja treba uzeti u obzir njegova fizikalna svojstva (oblik, finoća mliva, granulometrijski sustav i sl.) i fizikalno-kemijska svojstva (hidrauličke reakcije, zeta potencijal).

### 1.3.3. Granulirana troska visoke peći, GTVP, kao dodatak cementu

Troska predstavlja nusprodukt iz proizvodnje željeza u visokim pećima. Latentni je hidraulički materijal s mogućnosti dodavanja u velikim količinama. Znatno pridonosi čvrstoći cemenata. Najčešće se koristi kao dodatak za proizvodnju metalurških cemenata te za proizvodnju cemenata niske topline hidratacije. GTVP utječe na sljedeće karakteristike:

- povećava savojnu čvrstoću

- daje svjetliju boju
- povećava čvrstoću betonu
- povećava mogućnost refleksije solarne topline
- smanjuje propusnost i povećava trajnost
- povećava otpornost na alkalno silikatnu reakciju 25-70 %

#### 1.3.4. Silicijska prašina, SiO<sub>2</sub>, kao dodatak cementu

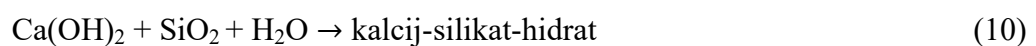
Prema europskoj normi ENV 206, filtarska SiO<sub>2</sub> prašina svrstava se u pucolanske aktivne dodatke za beton i to one tipa II (poculanski materijali ili materijali s latentnim hidrauličnim svojstvima). Općenito filtarska SiO<sub>2</sub> prašina može se promatrati i kao mineralni dodatak za beton.<sup>2</sup>

Silicijska prašina utječe na:

- smanjenje ukupnog volumena pora
- poboljšanje svojstava betona
- stabilnost sveže miješavine betona
- povećanje čvrstoća
- povećanje otpornosti u agresivnoj okolini.

Filtarska SiO<sub>2</sub> prašina iz proizvodnje Si-metala ili proizvodnje FeSi-legura s velikim postotkom silicija, redovito je vrlo aktivan poculanski materijal. Aktivnost ovih materijala može se promatrati preko dvaju mehanizama njihovog djelovanja u reakcijskom sustavu cement-voda: učinkom poculanske reakcije i učinkom sitnih čestica.

Poculanska reakcija između reaktivnog SiO<sub>2</sub> i vodene otopine Ca(OH)<sub>2</sub> može se opisati jednadžbom:



ili simbolima:



Analogna poculanska reakcija zbiva se i u portland cementnim kompozitima s dodatkom primjerice letećih pepela ili nekog drugog prirodnog ili industrijskog poculana, odnosno sastojaka koji sadrži reaktivni  $\text{SiO}_2$ .

Drugi mehanizam vezan je za učinke sitnih čestica  $\text{SiO}_2$  prašine ili CSF-a. Čestice silikatne prašine djeluju kao nukleacijske jezgre i/ili zapunjavaju unutrašnju strukturu cementnog kompozita.

Poculanskom reakcijom uklanja se  $\text{Ca(OH)}_2$  u PC-CSF hidratizirajućem kompozitu. To odgađa uspostavljanje ravnoteže kemijske reakcije odnosno pospješuje hidrataciju alita i belita. Smanjen je sadržaj slobodnog Ca-hidroksida što ovisi i o voda/kruo omjeru, V/K, PC-CSF kompozita.

Suprotno pospješenoj hidrataciji vezanjem slobodnog  $\text{Ca(OH)}_2$ , novo formirane, povećane količine hidratacijskih spojeva, posebno C-S-H faze zapunjuju preostali prostor u cementnom kompozitu, koji postaje jedan od limitirajućih faktora za napredovanje reakcije, što usporava ili zaustavlja hidrataciju. U zapunjenoj ili ugušćenoj strukturi kompozita PC-CSF dodatno usporavanje hidratacije može uzrokovati i raspoloživost vode za daljnu hidrataciju.

Tijekom hidratacije u pasti portland cementa s dodatkom CSF, poculanska aktivnost utječe i na raspodjelu veličina silikatnih aniona. Povećan sadržaj C-S-H produkata u portland cementnom kompozitu s dodatkom CSF uvjetuje i znatne promjene u strukturi pornog sustava takvih kompozita, tj. njihova propusnost se smanjuje. Vrijedi da se prisutnošću CSF-a u cementnom kompozitu povećava udio sitnih pora, a posljedica tome je smanjenje permeabilnosti.<sup>2</sup>

### 1.3.5. Zeolit kao dodatak cementu

Prema klasičnoj definiciji zeolit je kristalni mikroporozni oksid, čiju mrežastu strukturu čine spojeni tetraedri silicija i aluminijska, stvarajući tako kanale mikroporoznih

dimenzija u kojima se mogu naći alkalijski i zemnoalkalijski kationi te molekule vode. Ova definicija se više odnosi na prirodne zeolite, koji su prvo otkriveni te istraživani. Potrebnija za ovim materijalima dovela je do snažnog razvoja sintetičkih zeolita, za neke od njih čak ne postoji prirodni ekvivalent.

Zeolitni materijali privlače pažnju svojim jedinstvenim svojstvima kao što su velika površina, definiran sustav kanala i kontrolirana gustoća aktivnih mjesta. Zahvaljujući jedinstvenom sustavu pora, ovaj materijal može primijeniti selektivnost oblika za reaktante i produkte. Zbog ovih svojstava ih se naziva molekularnim sitima.

Prirodni zeolit je vrlo pogodan materijal za uklanjanje pojedinih štetnih iona iz otpadnih industrijskih voda, tako što se štetni ion veže u zeolitnu strukturu. Zeolit zasićen štetnim ionima mora zadovoljiti uvjete Pravilnika o štetnom otpadu, potrebno ga je trajno zbrinuti i/ili istražiti mogućnost njegove korisne i po okoliš neškodljive primjene. Ispitivana je mogućnost solidifikacije i stabilizacije prirodnog zeolita, zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima u portland cementu oznake.<sup>6</sup>

Zamjenski dodatak zeolita djeluje na iznose topline rane hidratacije cementnog kompozita i vrijeme pojave pojedinih perioda, uz zadržavanje istih zakonitosti hidratacije. Pokazuje matematičku ovisnost intenziteta glavnog toplinskog efekta, vrijeme pojave glavnog maksimuma i oslobođene topline o masenom udjelu zeolita u cementnom kompozitu. Povećanjem udjela zeolita u cementnom kompozitu početak vezivanja događa se ranije, a razlika između vremena početka i kraja vezivanja postaje veća.

## **1.4. Superplastifikatori**

### **1.4.1. Općenito**

Superplastifikatori za beton, cementne mortove i cementne mase, definiraju se, sukladno prijedlogu europske norme koja se odnosi na dodatke za beton. „Superplastifikator je dodatak koji omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da se ne promjeni njezina obradljivost ili koji omogućuje veliko

poboljšanje obradljivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini ili koji istodobno izaziva oba učinka.<sup>2</sup>

Otkriće superplastifikatora moglo bi se povezati s radom objavljenim još tridesetih godina koji se odnosi na određene kondenzate naftalen-sulfonske kiseline. Pravo se zanimanje pojavljuje tek sedamdesetih godina, kada se ponovno eksperimentira sa sličnom supstancijom, a potom se, uz nešto drukčiji stupanj kondenziranosti i veće doziranje, počinje rabiti kao superplastifikator za beton. Stoga se superplastifikatori smatraju novijom klasom kemijskih dodataka kojih je najznačajnija karakteristika da omogućuje smanjenje vode za pripremu betona do oko 30%. Komercijalni proizvodi tu vrijednost često i premašuju.<sup>2</sup>

#### 1.4.2. Kemijski tipovi superplastifikatora

Superplastifikatori, prema kemijskome sastavu, najčešće se dijele u 4 grupe:

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

U svakoj grupi moguće su dodatne varijacije, pri čemu nastaju dodaci koji imaju kombinirana djelovanja.

Osnovna jedinica SMF uključuje heterociklični triazinski prsten, koji je preveden u triamino derivat poznat pod nazivom „melamin“, a ovaj sulfoniran i kondenziran s formaldehidom. U kemijskome sastavu aktivne supstancije sulfoniranih naftalen-formaldehidnih kondenzata sadržan je naftalenski prsten koji je najprije sulfoniran, a zatim kondenziran s formaldehidom i preveden u natrijevu sol. SNF-kondenzat za dobar superplastifikator treba uključivati više od 10 osnovnih građevnih jedinica u jednu molekulu.

### 1.4.3. Mehanizam djelovanja superplastifikatora

Glavni primjenski efekt superplastifikatora, kao i većine drugih vrsta dodataka, zbiva se u vremenu od trenutka dodavanja superplastifikatora u svježu smjesu cementnog kompozita/betona do trenutka stvrdnjavanja mješavine. Posljedice djelovanja reflektiraju se i u očvrslome cementnome kompozitu/betonu. Pri razmatranju mehanizma djelovanja superplastifikatora u kompozitu kao što su cementna pasta, mort ili beton, osnovnim svojstvom takva kompozita smatrat će se njegova fluidnost.

Svježa cementna pasta/mort/beton višefazni je kompozit koji je sastoji od zraka, vode i krutine. Te su komponentne različitih gustoća. Djelovanjem gravitacije dolazi do razdvajanja odnosno segregacije. Time je raspodjela faza različita od mjesta do mjesta i od vremena do vremena. Tehnološke će mjere stoga biti usmjerene održavanju homogenosti u takvim višefaznim kompozitima. Stabilnost željene konzistencije može se aproksimirati samo pravilnim „korištenjem“ sila između čestica i faza. Promatra li se samo svježa cementna pasta, gledano na mikrorazini, razlikuju se ove sile: kapilarne sile, sile flokulacije, steričke smetnje, efekt dvostrukog sloja i sile u otopini. Sile u otopini, praktički ne djeluju u kompozitu kao što je cementna pasta, ali ih treba navesti kao limit za danu frekvenciju.

Kapilarne sile (za čestice veličine otprilike 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 pojavljuju zbog toga što je površina kristalnih tvari električki nabijena, pa se mjesta suprotnih naboja, ako dođu dovoljno blizu, privlače. Flokulacija je pojačana tekućinama koje imaju moć ionizacije.<sup>2</sup>

### 1.4.4. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa

Brzina hidratacije i cementnih spojeva mijenja se utjecajem superplastifikatora. Rezultati istraživanja dijelom su kontradiktorni jer ovise o primjenjenom omjeru v/c, količini dodanog superplastifikatora, molekularnoj masi superplastifikatora, odnosu trikalcij-aluminata prema gipsu, temperaturi i još o drugim uvjetima.

Općenito je prihvaćena spoznaja da superplastifikatori na bazi SMF-a i SNF-a usporavaju hidrataciju trikalcij-aluminata. U prisutnosti SMF-a ona je u prvih nekoliko sekundi čak i brža zbog bolje disperzije čestica, a poslije je usporena. Efekt usporene C<sub>3</sub>A hidratacije povezuje se s usporenom konverzijom etringita u monosulfat.

U pastama normalnoga omjera vode i cementa rana hidratacija alita također se usporava uz superplastifikator tipa SMF. Za C-S-H fazu formiranu poslije 28 dana u prisutnosti superplastifikatora nađen je niži omjer C/S, a snimke skening elektronskim mikroskopom pokazale su da C-S-H produkt ima i kompaktniju strukturu. Veličina je Ca(OH)<sub>2</sub> kristala uz superplastifikatore smanjena. 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.<sup>2</sup>

## 1.5. Metode praćenja hidratacije cementa

### 1.5.1. Mikrokalorimetrija

Mikrokalorimetrija je suvremena istraživačka tehnika i kao takva ima dvostruku primjenu; i to kao analitička i kao termodinamička tehnika. Entalpija je veličina koja je skupa s molekulskom masom konstantna i karakteristična za neku tvar, a u slučaju da joj je određena i Gibbsova slobodna energija tj. pokretačka sila reakcije onda je ona termodinamički u potpunosti određena. Mikrokalorimetar je osnovni dio kalorimetrijskih uređaja i on kao takav definira se kao instrument kojim se mogu mjeriti količine topline od  $4 \cdot 10^{-4}$  J pa na više, te registrira promjene temperature od  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  °C uz upotrebu male količine reakcijskih komponenti reda mikromola.

Mikrokalorimetrijska metoda kao direktna metoda istraživanja omogućuje istraživanje heterogenih reakcijskih sustava kao što je i sustav cement – voda. Kalorimetrijski uređaji mogu biti napravljeni kao uređaji s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. U mikrokalorimetrijskim uređajima, gdje se zahtjeva visoka osjetljivost, primjenjuje se sustav dvije kalorimetrijske jedinice, pa se takvi



mikrokalorimetri nazivaju "diferencijalni mikrokalorimetri". Kod diferencijalnog mikrokalorimetra registrira se diferencijalni signal između dva termopara, koji pripadaju dvjema kalorimetrijskim jedinicama. Proces koji se proučava odvija se u jednoj kalorimetrijskoj jedinici, a druga služi kao "termička tara" i u njoj se nalazi referentni ili inertni sustav čime se uklanjaju smetnje izazvane okolinom.<sup>8</sup>

U svrhu praćenja brzine hidratacije u cementnim pastama diferencijalna mikrokalorimetrija se upotrebljava kao metoda pomoću koje se "in situ" prate promjene oslobađanja topline hidratacije, a dobiveni podaci tj. promjene koje su nastale za vrijeme hidratacije uočavaju se na samim krivuljama, a upotrebljavaju se u matematičkom modeliranju. Odnosno, različiti dodaci u cimente mogu utjecati na oblike krivulja topline hidratacije, na konačno ukupnu oslobođenu toplinu u vremenu u kojima se prati toplina hidratacije ispitivanih sustava. Osim samog utjecaja na toplinu koja je oslobođena u određenom vremenu kao i brzini oslobađanja topline ovi podatci se mogu upotrijebiti i za detaljnije istraživanje kinetike hidratacije cementa kao i utjecaja pojedinih dodataka na kinetiku hidratacije.<sup>8</sup>

## 1.6. Kinetički model

Matematički model se temelji na pretpostavci da se na površini čestice cementa istodobno odvijaju tri procesa: nukleacija i rast (NR), interakcija na granici faza (I) i difuzija (D), gdje najsporiji proces kontrolira ukupnu brzinu hidratacije. Proces nukleacije i rasta je osnovni proces koji se odvija u početku hidratacije a opisuje se jednadžbama u integralnom obliku i u diferencijalnom obliku. U drugom stadiju hidratacije ukupna brzina je određena reakcijom na granici faza, a opisuje se jednadžbom u integralnom obliku i s jednadžbom u diferencijalnom obliku. Dok u trećoj fazi kao osnovni proces pretpostavlja se proces difuzije koji se opisuje u integralnom obliku i u diferencijalnom obliku. Kada jedan kontrolirajući proces zamjenjuje drugi, njihove brzine ( $da/dt$ ) moraju biti jednake.

1.6.1. Približno određivanje kinetičkih parametara:

### **Nukleacija i rast**

$$F_{nr}(x) := n^{\circ} K_{nr} n^{\circ}(x)^{n-1} \exp[-[K_{nr} n^{\circ}(x)^n]] \quad (12)$$

gdje je:

$K_{nr}$  – konstanta nukleacije i rasta,  $h^{-1}$

$n$  – parametar geometrijskog rasta kristala

### **Interakcije na granici faza**

$$F_i(y) := 3^{\circ} K_i (1 - K_i^{\circ} y)^2 \quad (13)$$

gdje je  $K_i$  – konstanta interakcije na granici faza,  $\mu m/h$

### **Difuzijski proces**

$$F_d(z) := \left[ \frac{3^{\circ} K_d (1 - \sqrt{K_d^{\circ} z})^2}{2^{\circ} \sqrt{K_d^{\circ} z}} \right] \quad (14)$$

gdje je  $K_d$  – konstanta difuzije,  $\mu m^2/h$

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Cilj rada

Cilj rada je na osnovi mikrokalorimetrijskih mjerenja ispitati utjecaj superplastifikatora i zasićenog zeolita na hidratacijske procese portland cementa tijekom rane hidratacije. Također, biti će provedena kinetička analiza i predložiti će se kinetički model za zadani sustav uz dodatke te će se procijeniti kinetički parametri koji opisuju zadani model.

Da bi se rad što uspješnije realizirao isti je podijeljen u nekoliko dijelova koji obuhvaćaju:

- karakterizaciju uzoraka,
- pripremu uzoraka,
- opis aparature i postupak mjerenja,
- rezultate i obradu rezultata,
- raspravu,
- zaključke

## 2.2. Karakterizacija uzoraka

U radu su korišteni slijedeće kemikalije:

- industrijski portland cement, CEM I 42,5 R
- prirodni zeolit
- Kemament L10
- otopina s 4% aditiva s obzirom na krutu tvar

### 2.2.1 Portland cement, CEM I 42,5 R

Portland cement, CEM I, je komercijalni proizvod Cemex Croatia cementare, iz Kaštel Sućurca, Hrvatska. Ovu vrstu cementa karakterizira vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradljivost i znatan razvoj topline hidratacije.

U tablici 4 prikazana su fizikalno mehanička svojstva te udjeli pojedinih sastojaka dobivenih EDXRF uređajem (tablica 5).

**Tablica 4.** *Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R*

| Sastojak                       | Udjel sastojka<br>mas. % | Fizikalno svojstvo i mjerna<br>veličina                | Iznos |              |       |
|--------------------------------|--------------------------|--|-------|--------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 26,53                    | Specifična površina po Blaine-u,<br>cm <sup>2</sup> /g | 3300  |              |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,42                     |  |       |              |       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,82                     | Standardna konzistencija, mas. %                       | 26    |              |       |
| CaO                            | 68,44                    | Početak vezanja, min                                   | 85    |              |       |
| MgO                            | 1,77                     | Kraj vezanja, min                                      | 150   |              |       |
| SO <sub>3</sub>                | 3,00                     | Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa                   |       |              |       |
| K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,89                     |  |       | - na 3 dana  | 6,52  |
| Ti                             | 0,37                     |  |       | - na 28 dana | 8,44  |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,12                     | Prosječne čvrstoće na tlak, MPa                        |       |              |       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04                     |  |       | - na 3 dana  | 33,50 |
| Gubitak žar.                   | 0,04                     |  |       | - na 28 dana | 50,70 |

### 2.2.2. Prirodni zeolit

Prirodni zeolitni tuf porijeklom je iz nalazišta Donje Jesenje, Krapina. Zeolit je usitnjen u kugličnom mlinu, osušen pri temperaturi 105°C prosijan kroz standardno sito od 4900 očica/cm<sup>2</sup>. Kemijski sastav zeolita određen je EDXRF (engl. Engery Dispersive X-ray Fluoroscence) uređajem (tablica 4).

**Tablica 5.** *Kemijski sastav prirodnog zeolita*

| Sastojak                 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | Gub. žar. |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------|-----------|
| Udjel sastojka<br>mas. % | 64,93            | 13,39                          | 2,07                           | 2,40              | 1,30             | 2,00 | 1,08 | 9,63      |

### 2.2.3. Kemament L10

Kemament L10 je napravljen u tvornici KEMA d.o.o., Slovenija.

Kemament L10 je univerzalni bezkloridni melaminski superplastifikator za pripremu betona, maltera i prednapregnutih betona. Kao moćan superplastifikator adsorbira se na čestice cementa koje se oblože tankim glatkim filmom. Pri tom se smanjuje unutrašnje trenje i povećava obradivost cementnog maltera, a s tim i svježeg betona.

### 2.3. Priprema uzoraka za mikrokolorimetrijska mjerenja

Za mikrokolorimetrijska mjerenja uzorci se pripremaju miješanjem portland cementa sa zeolitom i aditivom. Masa uzorka je bila stalna i iznosila je 4,0000 g. Vodocementni ili voda-kruto omjer bio je stalan i iznosio je 0,5. Mjerenja su provedena pri 20 °C.

**Tablica 6.** Različiti udjeli zeolita u portland cementu u masi uzorka od 4,0000 grama.

| Uzorak      | Masa cementa (grami) | Masa zeolita (grami) |
|-------------|----------------------|----------------------|
| CEM I       | 4,0000               | 0,0000               |
| CEM I+5% Z  | 3,8000               | 0,2000               |
| CEM I+10% Z | 3,6000               | 0,4000               |
| CEM I+15% Z | 3,4000               | 0,6000               |
| CEM I+20% Z | 3,2000               | 0,8000               |
| CEM I+25% Z | 3,0000               | 1,0000               |
| CEM I+30% Z | 2,8000               | 1,2000               |

### 2.4. Aparatura za provedbu diferencijalne mikrokolorimetrije

Aparatura za mikrokolorimetriju se sastoji od nekoliko osnovnih dijelova kojima se prate i određuju toplinski učinci procesa i reakcije koji se odvija u reakcijskom sustavu. Osnovni dijelovi aparature su: diferencijalni mikrokolorimetar s termostatskim uređajem DATA Logger ALMEMO 2290-8 i osobno računalo (slika 1.).<sup>5</sup> Da bi se uspješno primijenio diferencijalni kalorimetar potrebno je na odgovarajući način pripremiti uzorak i aparaturu. Uzorak se priprema na način da se točno izvaže masa cementa i

dodatka (u ovom slučaju zeolita). Kao i vode koja je potrebna za hidrataciju prema zadanom V/C faktoru. Određivanje točne mase uzorka vrši se pomoću analitičke vage, nakon čega se odvaga stavlja u držač uzorka, a zatim u mjernu ćeliju kalorimetra. Držač uzorka je izrađen od dva dijela vanjski dio je izrađen od Al-folije te unutrašnji dio od polietilenske folije (PE). Tanka polietilenska vrećica rezistentna je na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode, dok vanjska Al-folija omogućava dobar i brz prijenos topline na stijenke mjerne ćelije mikrokolorimetra. Dimenzije držača odgovaraju dimenzijama reakcijske ćelije. Taj držač je medicinski špric točno definiranog volumena. Da bi se osigurao ravnomjeren kontakt između cementa i vode, u uzorku cementa napravi se rupa tako da je debljina sloja uzorka u svim smjerovima približno ista. Uzorak je spreman za mjerenje kada se mikrokolorimetrijska ćelija zatvori čepom u kojem se nalazi špric s vodom te poklopcem s vodenim plaštem. Zatim se uključi uređaj za registriranje mjerne veličine, a to je Data Logger, kojim se prati toplinsko uravnoteženje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Uzorak se termostatira dok vrijednosti promijene naponske veličine registrirane na Data Loggeru ne postignu vrijednosti manje od  $\pm 1,0\mu V/h$ . Kada se postigne ovo stanje, započne mjerenje pritiskom na klip medicinskog šprica čime se ostvari kontakt cementa s vodom. Tim kontaktom definiran je početak hidratacije. Izmjerene vrijednosti oslobođene topline hidratacije u ovisnosti o vremenu  $\Delta U = f(t)$  unose se u računalo, gdje se vrši obrada te dobivamo grafički prikaz rezultata u obliku DMK-krivulje. Isto tako, dobiveni rezultati se iz „hidratacije cementa“, obrađuju dajući odredbene veličine kao što su :

- toplina hidratacije
- brzina oslobađanja topline i
- stupanj proreagiraniosti u ovisnosti o vremenu

Ovaj računalni program prati funkciju  $\Delta(t) = f(t)$  te očitava parove zabilježenih vrijednosti Data Loggera za svako određeno vrijeme i prati jednadžbu

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \quad (15)$$

gdje je :

$Q(t)$ -ukupna oslobođena toplina tijekom procesa hidratacije

$Q_1(t)$ -toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji i koja uzrokuje promijene temperature.

Može se prikazati izrazom:

$$Q_{1(t)} = \frac{C_p}{g_0} \times \Delta(t) \quad (16)$$

$Q_{2(t)}$  - toplina koja se izmijeni s okolinom. Može se prikazati kao

$$Q_{2(t)} = \frac{C_p}{g_0} \times \beta \times S \times P_{(t)} \quad (17)$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu dobivamo:

$$Q_{(t)} = \frac{C_p}{g_0} \times \Delta(t) + \frac{C_p}{g_0} \times \beta \times S \times P_{(t)} \quad (18)$$

gdje je:

$C_p$  - toplinski kapacitet mjernog sustava,  $J/^\circ C$ , a izražava se izrazom

$$C_p = C_p(p) + C_p(\text{cem}) + C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{PE}) + C_p(\text{Al}) \quad (19)$$

U kojem je:

$C_p(p)$  - toplinski kapacitet praznog uređaja,  $J/^\circ C$ ,

$C_p(\text{cem})$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O})$ ,  $C_p(\text{PE})$ ,  $C_p(\text{Al})$  - toplinski kapacitet cementa, vode, PE i Al koji se nose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose:

$$C_p(\text{cem}) = m_{\text{cem}} \cdot c_p(\text{cem}) \quad c_p(\text{cem}) = 0,8372 \text{ J/g}^\circ C \quad (20)$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) \quad c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,186 \text{ J/g}^\circ C \quad (21)$$

$$C_p(\text{PE}) = m_{\text{PE}} \cdot c_p(\text{PE}) \quad c_p(\text{PE}) = 0,926 \text{ J/g}^\circ C \quad (22)$$

$$C_p(\text{Al}) = m_{\text{Al}} \cdot c_p(\text{Al}) \quad c_p(\text{Al}) = 24,400 \text{ J/g}^\circ C \quad (23)$$

gdje je :

$m_x$  - masa tvari x, g ; (X= cement, voda, polietilenska folija, aluminijska folija)

$g_0$  - faktor proporcionalnosti,  $\mu V/^\circ C$

$\beta$  - konstanta hlađenja,  $\text{min}^{-1}$

$\Delta(t)$  - izmjerena vrijednost naponske veličine

Ako se koristi pisač onda se mora uzeti u obzir i:



$P(t)$  - površina ispod DMK-krivulje u vremenu  $t$  koje se određuje ili računski.

$S$  - faktor površine, koji ovisi o brzini pomaka papira i mjernom području zapisa,  $\mu V \text{ min cm}^{-2}$ .

Toplina koju oslobađa jedinica mase cementa određuje se dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka, prema jednadžbi:

$$q(t) = \frac{Q(t)}{m} \quad (24)$$

gdje je :

$Q(t)$  - toplina hidratacije u određenom vremenu  $t$ ,

$m$  - masa ispitanog uzorka (cement+zeolit)

Budući da mikrokalorimetriju smatramo općenitom analitičkom metodom, ona se može koristiti i za određivanje stupnja proreagiranosti kod praćenja procesa hidratacije.

Stupanj proreagiranosti je definiran kao odnos oslobođene topline u vremenu  $t$   $Q(t)$  i ukupne oslobođene topline  $Q_{uk}$ ;

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{uk}} \quad (25)$$

Proces hidratacije se odvija određenim intezitetom i brzinom, pa se smatra da se sva toplina oslobodi u prva 72 sata hidratacije. Stoga se toplina hidratacije nakon 72 sata može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline iz čega slijedi:

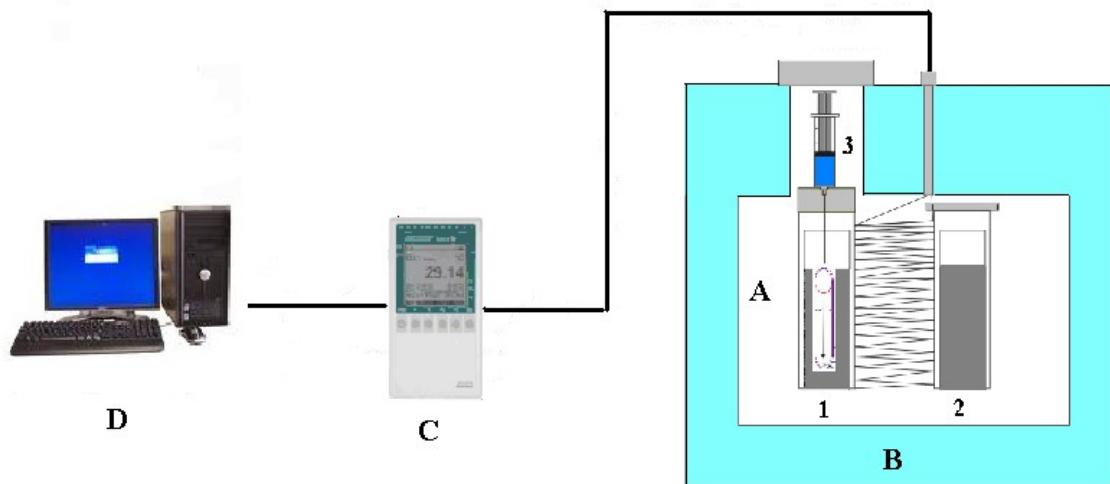
$$Q_{72} = Q_{uk} \quad (26)$$

Odnosno stupanj proreagiranosti  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{72}} \quad (27)$$

Osim pomoću diferencijalne kalorimetrije, stupanj proreagiranoosti se može odrediti i drugim analitičkim metodama gdje dolazi do poteškoća budući da je potrebno zaustaviti proces hidratacije.

Mikrokalorimetrijska metoda se još koristi i za određivanje termodinamičkih veličina kao što su promjenjena entalpije  $\Delta H$ , promjena slobodne energije  $\Delta G$  i promjena entropije  $\Delta S$ .



**A - diferencijalni mikrokalorimetar**

**B - termostatski uređaj**

**C - uređaj za registriranje - Data Logger**

**D - osobno računalo**

**1 - mjerna ćelija**

**2 - referentna ćelija**

**3 - držač tekućeg reagensa,  
(medicinska šprica)**

*Slika 1. Aparatura za praćenje razvijanja topline hidratacije*

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

U tablicama 7-14 i slikama 2-9 prikazane su vrijednosti termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupanj proreagiraniosti kako se mijenjaju kroz vrijeme od 48 sati, što je ujedno i bio vremenski interval promatranja.

U tablicama su prikazane vrijednosti za čisti uzorak uz dodatak samo vode, uz dodatak i 0,4% superplastifikatora te uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % zasićenog zeolita i aditiva.

**Tablica 7.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiraniosti za uzorak portland cementa bez dodatka aditiva.

| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hydr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiraniosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|-----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                    |
| 0       | 28            | 1,0068        | 1,0068                  | 0,0036                      |
| 1       | 41            | 3,1119        | 2,105                   | 0,0111                      |
| 2       | 70            | 6,789         | 3,6771                  | 0,0202                      |
| 3       | 0             | 5,9332        | 0,8558                  | 0,0212                      |
| 4       | 6             | 6,2913        | 0,3581                  | 0,0225                      |
| 5       | 19            | 7,3521        | 1,0608                  | 0,0263                      |
| 6       | 35            | 9,209         | 1,8569                  | 0,0329                      |
| 7       | 54            | 12,0044       | 2,7954                  | 0,0429                      |
| 8       | 72            | 15,642        | 3,6376                  | 0,0559                      |
| 9       | 88            | 20,0146       | 4,3726                  | 0,0715                      |
| 10      | 104           | 25,1466       | 5,132                   | 0,0898                      |
| 11      | 121           | 31,0978       | 5,9512                  | 0,1111                      |
| 12      | 133           | 37,5574       | 6,4596                  | 0,1341                      |
| 13      | 143           | 44,4672       | 6,9098                  | 0,1588                      |
| 14      | 149           | 51,6129       | 7,1457                  | 0,1843                      |
| 15      | 152           | 58,8643       | 7,2514                  | 0,2102                      |
| 16      | 155           | 66,2582       | 7,3938                  | 0,2366                      |
| 17      | 156           | 73,675        | 7,4168                  | 0,2631                      |
| 18      | 156           | 81,0796       | 7,4046                  | 0,2896                      |
| 19      | 153           | 88,3051       | 7,2255                  | 0,3154                      |
| 20      | 150           | 95,3883       | 7,0831                  | 0,3407                      |
| 21      | 146           | 102,2693      | 6,8811                  | 0,3652                      |
| 22      | 140           | 108,8411      | 6,5718                  | 0,3887                      |
| 23      | 133           | 115,0684      | 6,2273                  | 0,411                       |
| 24      | 127           | 121,0232      | 5,9548                  | 0,4322                      |
| 25      | 119           | 126,5738      | 5,5506                  | 0,452                       |
| 26      | 112           | 131,8043      | 5,2306                  | 0,4707                      |
| 27      | 104           | 136,6429      | 4,8386                  | 0,488                       |
| 28      | 99            | 141,2809      | 4,6379                  | 0,5046                      |
| 29      | 91            | 145,5024      | 4,2216                  | 0,5197                      |
| 30      | 87            | 149,583       | 4,0806                  | 0,5342                      |
| 31      | 83            | 153,4737      | 3,8907                  | 0,5481                      |
| 32      | 81            | 157,294       | 3,8203                  | 0,5618                      |
| 33      | 78            | 160,9596      | 3,6656                  | 0,5749                      |
| 34      | 76            | 164,5425      | 3,5829                  | 0,5877                      |
| 35      | 72            | 167,9111      | 3,3686                  | 0,5997                      |
| 36      | 69            | 171,1496      | 3,2384                  | 0,6112                      |
| 37      | 65            | 174,1859      | 3,0363                  | 0,6221                      |
| 38      | 64            | 177,2115      | 3,0256                  | 0,6329                      |
| 39      | 61            | 180,0702      | 2,8587                  | 0,6431                      |
| 40      | 60            | 182,9059      | 2,8357                  | 0,6532                      |
| 41      | 56            | 185,5151      | 2,6092                  | 0,6626                      |
| 42      | 56            | 188,1731      | 2,6581                  | 0,672                       |
| 43      | 54            | 190,7118      | 2,5387                  | 0,6811                      |
| 44      | 52            | 193,1556      | 2,4438                  | 0,6898                      |
| 45      | 50            | 195,5044      | 2,3488                  | 0,6982                      |
| 46      | 49            | 197,818       | 2,3136                  | 0,7065                      |
| 47      | 47            | 200,0244      | 2,2064                  | 0,7144                      |
| 48      | 45            | 202,1359      | 2,1115                  | 0,7219                      |

**Tablica 8.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiraniosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cement

| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiraniosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|-----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                    |
| 0       | 0             | 0,0000        | 0,0000                  | 0,0000                      |
| 1       | 31            | 1,8504        | 1,8504                  | 0,0066                      |
| 2       | 14            | 2,3071        | 0,4567                  | 0,0082                      |
| 3       | 5             | 2,4344        | 0,1273                  | 0,0087                      |
| 4       | 5             | 2,6717        | 0,2373                  | 0,0095                      |
| 5       | 8             | 3,0881        | 0,4164                  | 0,0110                      |
| 6       | 15            | 3,8857        | 0,7976                  | 0,0139                      |
| 7       | 25            | 5,1946        | 1,3089                  | 0,0186                      |
| 8       | 36            | 7,0378        | 1,8432                  | 0,0251                      |
| 9       | 48            | 9,4629        | 2,4251                  | 0,0338                      |
| 10      | 59            | 12,3978       | 2,9349                  | 0,0443                      |
| 11      | 69            | 15,7952       | 3,3974                  | 0,0564                      |
| 12      | 80            | 19,7269       | 3,9317                  | 0,0705                      |
| 13      | 91            | 24,1808       | 4,4538                  | 0,0864                      |
| 14      | 101           | 29,0970       | 4,9163                  | 0,1039                      |
| 15      | 109           | 34,3686       | 5,2715                  | 0,1227                      |
| 16      | 116           | 39,9601       | 5,5916                  | 0,1427                      |
| 17      | 121           | 45,7646       | 5,8044                  | 0,1634                      |
| 18      | 121           | 51,5079       | 5,7433                  | 0,1840                      |
| 19      | 123           | 57,3706       | 5,8627                  | 0,2049                      |
| 20      | 123           | 63,2089       | 5,8382                  | 0,2257                      |
| 21      | 123           | 69,0471       | 5,8382                  | 0,2466                      |
| 22      | 121           | 74,7660       | 5,7189                  | 0,2670                      |
| 23      | 117           | 80,2705       | 5,5046                  | 0,2867                      |
| 24      | 115           | 85,7046       | 5,4341                  | 0,3061                      |
| 25      | 110           | 90,8647       | 5,1601                  | 0,3245                      |
| 26      | 104           | 95,7277       | 4,8631                  | 0,3419                      |
| 27      | 96            | 100,1866      | 4,4589                  | 0,3578                      |
| 28      | 91            | 104,4448      | 4,2582                  | 0,3730                      |
| 29      | 85            | 108,4060      | 3,9612                  | 0,3872                      |
| 30      | 81            | 112,2018      | 3,7958                  | 0,4007                      |
| 31      | 78            | 115,8675      | 3,6656                  | 0,4138                      |
| 32      | 76            | 119,4504      | 3,5829                  | 0,4266                      |
| 33      | 73            | 122,8787      | 3,4283                  | 0,4389                      |
| 34      | 69            | 126,1049      | 3,2262                  | 0,4504                      |
| 35      | 64            | 129,0815      | 2,9766                  | 0,4610                      |
| 36      | 60            | 131,8806      | 2,7990                  | 0,4710                      |
| 37      | 57            | 134,5494      | 2,6689                  | 0,4805                      |
| 38      | 51            | 136,8968      | 2,3474                  | 0,4889                      |
| 39      | 49            | 139,1982      | 2,3014                  | 0,4971                      |
| 40      | 47            | 141,4046      | 2,2064                  | 0,5050                      |
| 41      | 45            | 143,5161      | 2,1115                  | 0,5126                      |
| 42      | 44            | 145,5923      | 2,0763                  | 0,5200                      |
| 43      | 41            | 147,5017      | 1,9094                  | 0,5268                      |
| 44      | 37            | 149,2091      | 1,7073                  | 0,5329                      |
| 45      | 37            | 150,9653      | 1,7562                  | 0,5392                      |
| 46      | 35            | 152,6021      | 1,6368                  | 0,5450                      |
| 47      | 34            | 154,2037      | 1,6016                  | 0,5507                      |
| 48      | 31            | 155,6384      | 1,4347                  | 0,5559                      |

**Tablica 9.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 5% zeolitnoga tufa

| Vrijeme  | Termonapon | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiranosti |
|----------|------------|---------------|-------------------------|----------------------------|
| <b>h</b> | <b>μV</b>  | <b>J/g</b>    | <b>J/gh</b>             | <b>α</b>                   |
| 0        | 0          | 0             | 0                       | 0                          |
| 1        | 41         | 2,4473        | 2,4473                  | 0,0087                     |
| 2        | 18         | 3,0205        | 0,5732                  | 0,0108                     |
| 3        | 11         | 3,4571        | 0,4365                  | 0,0123                     |
| 4        | 12         | 4,0389        | 0,5818                  | 0,0144                     |
| 5        | 17         | 4,9069        | 0,868                   | 0,0175                     |
| 6        | 25         | 6,1914        | 1,2844                  | 0,0221                     |
| 7        | 37         | 8,0943        | 1,9029                  | 0,0289                     |
| 8        | 50         | 10,6265       | 2,5322                  | 0,038                      |
| 9        | 62         | 13,7161       | 3,0896                  | 0,049                      |
| 10       | 77         | 17,5543       | 3,8382                  | 0,0627                     |
| 11       | 85         | 21,6867       | 4,1324                  | 0,0775                     |
| 12       | 91         | 26,0794       | 4,3927                  | 0,0931                     |
| 13       | 96         | 30,6972       | 4,6178                  | 0,1096                     |
| 14       | 102        | 35,612        | 4,9148                  | 0,1272                     |
| 15       | 105        | 40,6326       | 5,0206                  | 0,1451                     |
| 16       | 106        | 45,6761       | 5,0436                  | 0,1631                     |
| 17       | 108        | 50,8269       | 5,1507                  | 0,1815                     |
| 18       | 110        | 56,0725       | 5,2456                  | 0,2003                     |
| 19       | 111        | 61,3534       | 5,2809                  | 0,2191                     |
| 20       | 109        | 66,5027       | 5,1493                  | 0,2375                     |
| 21       | 109        | 71,6764       | 5,1737                  | 0,256                      |
| 22       | 106        | 76,6711       | 4,9947                  | 0,2738                     |
| 23       | 100        | 81,3443       | 4,6732                  | 0,2905                     |
| 24       | 93         | 85,673        | 4,3287                  | 0,306                      |
| 25       | 83         | 89,4903       | 3,8174                  | 0,3196                     |
| 26       | 75         | 92,9524       | 3,4621                  | 0,332                      |
| 27       | 69         | 96,1542       | 3,2018                  | 0,3434                     |
| 28       | 61         | 98,9518       | 2,7976                  | 0,3534                     |
| 29       | 57         | 101,6084      | 2,6566                  | 0,3629                     |
| 30       | 53         | 104,0752      | 2,4668                  | 0,3717                     |
| 31       | 49         | 106,3521      | 2,2769                  | 0,3798                     |
| 32       | 45         | 108,4391      | 2,087                   | 0,3873                     |
| 33       | 43         | 110,4557      | 2,0166                  | 0,3945                     |
| 34       | 41         | 112,3773      | 1,9216                  | 0,4013                     |
| 35       | 38         | 114,1443      | 1,767                   | 0,4077                     |
| 36       | 39         | 116,0077      | 1,8634                  | 0,4143                     |
| 37       | 37         | 117,7395      | 1,7318                  | 0,4205                     |
| 38       | 34         | 119,3166      | 1,5771                  | 0,4261                     |
| 39       | 32         | 120,811       | 1,4944                  | 0,4315                     |
| 40       | 31         | 122,2703      | 1,4592                  | 0,4367                     |
| 41       | 29         | 123,6223      | 1,3521                  | 0,4415                     |
| 42       | 29         | 124,9988      | 1,3765                  | 0,4464                     |
| 43       | 26         | 126,1962      | 1,1974                  | 0,4507                     |
| 44       | 25         | 127,3706      | 1,1744                  | 0,4549                     |
| 45       | 26         | 128,6169      | 1,2463                  | 0,4593                     |
| 46       | 24         | 129,7317      | 1,1147                  | 0,4633                     |
| 47       | 23         | 130,8111      | 1,0795                  | 0,4672                     |
| 48       | 21         | 131,7835      | 0,9723                  | 0,4707                     |

**Tablica 10.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 10% zeolitnoga tufa

| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiranosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                   |
| 0       | 0             | 0             | 0                       | 0                          |
| 1       | 44            | 2,6264        | 2,6264                  | 0,0094                     |
| 2       | 20            | 3,2823        | 0,6559                  | 0,0117                     |
| 3       | 12            | 3,7541        | 0,4718                  | 0,0134                     |
| 4       | 15            | 4,5027        | 0,7487                  | 0,0161                     |
| 5       | 20            | 5,5132        | 1,0104                  | 0,0197                     |
| 6       | 25            | 6,7609        | 1,2478                  | 0,0241                     |
| 7       | 35            | 8,5445        | 1,7836                  | 0,0305                     |
| 8       | 45            | 10,8027       | 2,2582                  | 0,0386                     |
| 9       | 58            | 13,7146       | 2,9119                  | 0,049                      |
| 10      | 68            | 17,0645       | 3,3499                  | 0,0609                     |
| 11      | 77            | 20,8294       | 3,7649                  | 0,0744                     |
| 12      | 84            | 24,9021       | 4,0727                  | 0,0889                     |
| 13      | 89            | 29,1876       | 4,2856                  | 0,1042                     |
| 14      | 92            | 33,5911       | 4,4035                  | 0,12                       |
| 15      | 96            | 38,1967       | 4,6056                  | 0,1364                     |
| 16      | 100           | 42,9922       | 4,7954                  | 0,1535                     |
| 17      | 102           | 47,8581       | 4,8659                  | 0,1709                     |
| 18      | 99            | 52,5205       | 4,6624                  | 0,1876                     |
| 19      | 96            | 57,0405       | 4,52                    | 0,2037                     |
| 20      | 96            | 61,5972       | 4,5567                  | 0,22                       |
| 21      | 91            | 65,8554       | 4,2582                  | 0,2352                     |
| 22      | 84            | 69,7569       | 3,9015                  | 0,2491                     |
| 23      | 77            | 73,3262       | 3,5693                  | 0,2619                     |
| 24      | 71            | 76,6229       | 3,2967                  | 0,2737                     |
| 25      | 64            | 79,5751       | 2,9522                  | 0,2842                     |
| 26      | 58            | 82,2547       | 2,6796                  | 0,2938                     |
| 27      | 53            | 84,7093       | 2,4545                  | 0,3025                     |
| 28      | 50            | 87,0459       | 2,3366                  | 0,3109                     |
| 29      | 47            | 89,2401       | 2,1942                  | 0,3187                     |
| 30      | 43            | 91,2322       | 1,9921                  | 0,3258                     |
| 31      | 37            | 92,915        | 1,6829                  | 0,3318                     |
| 32      | 32            | 94,3728       | 1,4578                  | 0,337                      |
| 33      | 28            | 95,6529       | 1,2801                  | 0,3416                     |
| 34      | 25            | 96,8029       | 1,15                    | 0,3457                     |
| 35      | 24            | 97,9298       | 1,1269                  | 0,3497                     |
| 36      | 23            | 99,0093       | 1,0795                  | 0,3536                     |
| 37      | 22            | 100,0413      | 1,032                   | 0,3573                     |
| 38      | 21            | 101,0259      | 0,9845                  | 0,3608                     |
| 39      | 20            | 101,963       | 0,9371                  | 0,3642                     |
| 40      | 20            | 102,9123      | 0,9493                  | 0,3675                     |
| 41      | 20            | 103,8616      | 0,9493                  | 0,3709                     |
| 42      | 19            | 104,7512      | 0,8896                  | 0,3741                     |
| 43      | 13            | 105,2949      | 0,5437                  | 0,3761                     |
| 44      | 14            | 105,9716      | 0,6767                  | 0,3785                     |
| 45      | 12            | 106,5168      | 0,5451                  | 0,3804                     |
| 46      | 12            | 107,0863      | 0,5696                  | 0,3825                     |
| 47      | 12            | 107,6559      | 0,5696                  | 0,3845                     |
| 48      | 8             | 107,9868      | 0,3308                  | 0,3857                     |



**Tablica 11.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 15% zeolitnoga tufa

| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiranosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                   |
| 0       | 0             | 0             | 0                       | 0                          |
| 1       | 50            | 2,9846        | 2,9846                  | 0,0107                     |
| 2       | 26            | 3,9252        | 0,9407                  | 0,014                      |
| 3       | 16            | 4,5624        | 0,6372                  | 0,0163                     |
| 4       | 17            | 5,3816        | 0,8191                  | 0,0192                     |
| 5       | 21            | 6,4273        | 1,0457                  | 0,023                      |
| 6       | 30            | 7,9612        | 1,534                   | 0,0284                     |
| 7       | 38            | 9,8627        | 1,9015                  | 0,0352                     |
| 8       | 46            | 12,144        | 2,2812                  | 0,0434                     |
| 9       | 54            | 14,8049       | 2,6609                  | 0,0529                     |
| 10      | 63            | 17,9053       | 3,1004                  | 0,0639                     |
| 11      | 69            | 21,2537       | 3,3485                  | 0,0759                     |
| 12      | 75            | 24,887        | 3,6333                  | 0,0889                     |
| 13      | 81            | 28,805        | 3,9181                  | 0,1029                     |
| 14      | 84            | 32,8288       | 4,0238                  | 0,1172                     |
| 15      | 86            | 36,9353       | 4,1065                  | 0,1319                     |
| 16      | 90            | 41,2561       | 4,3208                  | 0,1473                     |
| 17      | 90            | 45,528        | 4,2719                  | 0,1626                     |
| 18      | 89            | 49,7402       | 4,2122                  | 0,1776                     |
| 19      | 86            | 53,7855       | 4,0453                  | 0,1921                     |
| 20      | 82            | 57,6288       | 3,8433                  | 0,2058                     |
| 21      | 78            | 61,2822       | 3,6534                  | 0,2189                     |
| 22      | 74            | 64,7457       | 3,4635                  | 0,2312                     |
| 23      | 69            | 67,9597       | 3,214                   | 0,2427                     |
| 24      | 64            | 70,9364       | 2,9767                  | 0,2533                     |
| 25      | 58            | 73,616        | 2,6796                  | 0,2629                     |
| 26      | 51            | 75,9512       | 2,3352                  | 0,2713                     |
| 27      | 45            | 78,0138       | 2,0626                  | 0,2786                     |
| 28      | 42            | 79,9706       | 1,9569                  | 0,2856                     |
| 29      | 38            | 81,7254       | 1,7548                  | 0,2919                     |
| 30      | 37            | 83,4694       | 1,744                   | 0,2981                     |
| 31      | 34            | 85,0466       | 1,5771                  | 0,3037                     |
| 32      | 34            | 86,6604       | 1,6138                  | 0,3095                     |
| 33      | 29            | 87,9757       | 1,3154                  | 0,3142                     |
| 34      | 25            | 89,1135       | 1,1377                  | 0,3183                     |
| 35      | 22            | 90,121        | 1,0076                  | 0,3219                     |
| 36      | 22            | 91,1653       | 1,0442                  | 0,3256                     |
| 37      | 20            | 92,0901       | 0,9249                  | 0,3289                     |
| 38      | 20            | 93,0395       | 0,9493                  | 0,3323                     |
| 39      | 17            | 93,8097       | 0,7702                  | 0,335                      |
| 40      | 18            | 94,6763       | 0,8666                  | 0,3381                     |
| 41      | 18            | 95,5307       | 0,8544                  | 0,3412                     |
| 42      | 16            | 96,2657       | 0,735                   | 0,3438                     |
| 43      | 15            | 96,9654       | 0,6998                  | 0,3463                     |
| 44      | 14            | 97,6177       | 0,6523                  | 0,3486                     |
| 45      | 12            | 98,1628       | 0,5451                  | 0,3506                     |
| 46      | 12            | 98,7324       | 0,5696                  | 0,3526                     |
| 47      | 11            | 99,2423       | 0,5099                  | 0,3544                     |
| 48      | 9             | 99,6451       | 0,4027                  | 0,3559                     |

**Tablica 12.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 20% zeolitnoga tufa

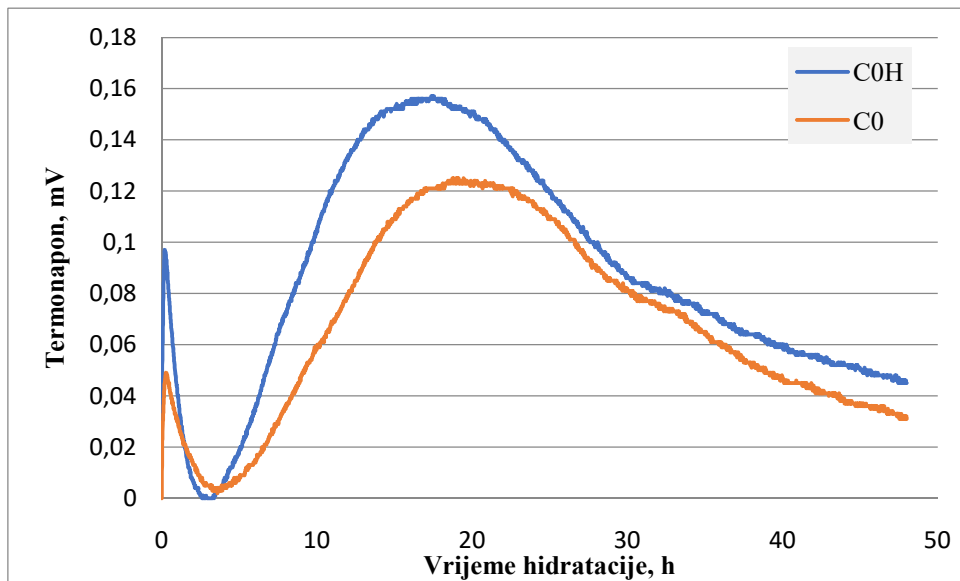
| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiranosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                   |
| 0       | 0             | 0             | 0                       | 0                          |
| 1       | 48            | 2,8652        | 2,8652                  | 0,0102                     |
| 2       | 22            | 3,5916        | 0,7264                  | 0,0128                     |
| 3       | 14            | 4,1583        | 0,5667                  | 0,0149                     |
| 4       | 12            | 4,7034        | 0,5451                  | 0,0168                     |
| 5       | 16            | 5,5117        | 0,8084                  | 0,0197                     |
| 6       | 22            | 6,6293        | 1,1176                  | 0,0237                     |
| 7       | 29            | 8,0914        | 1,4621                  | 0,0289                     |
| 8       | 34            | 9,7664        | 1,675                   | 0,0349                     |
| 9       | 36            | 11,4996       | 1,7332                  | 0,0411                     |
| 10      | 38            | 13,3277       | 1,8281                  | 0,0476                     |
| 11      | 44            | 15,4896       | 2,1618                  | 0,0553                     |
| 12      | 50            | 17,9362       | 2,4466                  | 0,0641                     |
| 13      | 55            | 20,6079       | 2,6717                  | 0,0736                     |
| 14      | 59            | 23,4573       | 2,8494                  | 0,0838                     |
| 15      | 62            | 26,4368       | 2,9795                  | 0,0944                     |
| 16      | 66            | 29,6184       | 3,1816                  | 0,1058                     |
| 17      | 66            | 32,7512       | 3,1327                  | 0,117                      |
| 18      | 66            | 35,8839       | 3,1327                  | 0,1282                     |
| 19      | 66            | 39,0166       | 3,1327                  | 0,1393                     |
| 20      | 64            | 42,0299       | 3,0133                  | 0,1501                     |
| 21      | 62            | 44,9483       | 2,9184                  | 0,1605                     |
| 22      | 62            | 47,8912       | 2,9429                  | 0,171                      |
| 23      | 58            | 50,5953       | 2,7041                  | 0,1807                     |
| 24      | 57            | 53,2886       | 2,6933                  | 0,1903                     |
| 25      | 53            | 55,7554       | 2,4668                  | 0,1991                     |
| 26      | 46            | 57,8532       | 2,0978                  | 0,2066                     |
| 27      | 42            | 59,7978       | 1,9446                  | 0,2136                     |
| 28      | 38            | 61,5526       | 1,7548                  | 0,2198                     |
| 29      | 34            | 63,1175       | 1,5649                  | 0,2254                     |
| 30      | 33            | 64,6717       | 1,5541                  | 0,231                      |
| 31      | 30            | 66,0589       | 1,3873                  | 0,2359                     |
| 32      | 27            | 67,3038       | 1,2449                  | 0,2404                     |
| 33      | 23            | 68,3466       | 1,0428                  | 0,2441                     |
| 34      | 21            | 69,319        | 0,9723                  | 0,2476                     |
| 35      | 20            | 70,256        | 0,9371                  | 0,2509                     |
| 36      | 20            | 71,2054       | 0,9493                  | 0,2543                     |
| 37      | 19            | 72,095        | 0,8896                  | 0,2575                     |
| 38      | 19            | 72,9968       | 0,9018                  | 0,2607                     |
| 39      | 18            | 73,839        | 0,8421                  | 0,2637                     |
| 40      | 16            | 74,574        | 0,735                   | 0,2663                     |
| 41      | 14            | 75,214        | 0,6401                  | 0,2686                     |
| 42      | 12            | 75,7592       | 0,5451                  | 0,2706                     |
| 43      | 11            | 76,269        | 0,5099                  | 0,2724                     |
| 44      | 11            | 76,7912       | 0,5221                  | 0,2743                     |
| 45      | 11            | 77,3133       | 0,5221                  | 0,2761                     |
| 46      | 12            | 77,8951       | 0,5818                  | 0,2782                     |
| 47      | 13            | 78,5244       | 0,6293                  | 0,2804                     |
| 48      | 12            | 79,0817       | 0,5574                  | 0,2824                     |

**Tablica 13.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 25% zeolitnoga tufa

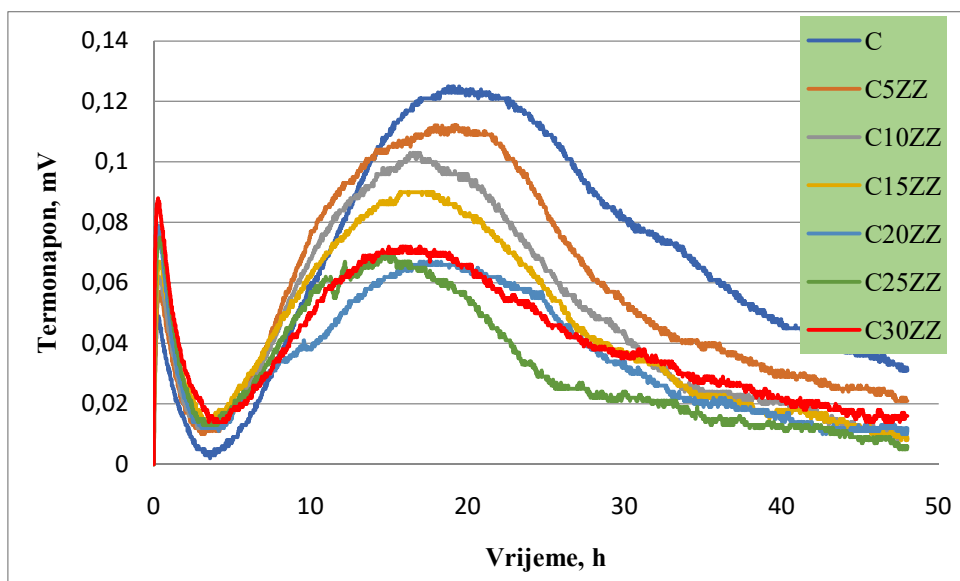
| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hidr. | Brzina oslo.<br>topline | Stupanj<br>proreagiranosti |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|----------------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh                    | $\alpha$                   |
| 0       | 0             | 0             | 0                       | 0                          |
| 1       | 55            | 3,283         | 3,283                   | 0,0117                     |
| 2       | 25            | 4,1029        | 0,8199                  | 0,0147                     |
| 3       | 15            | 4,6926        | 0,5897                  | 0,0168                     |
| 4       | 14            | 5,3449        | 0,6523                  | 0,0191                     |
| 5       | 19            | 6,3079        | 0,963                   | 0,0225                     |
| 6       | 24            | 7,5082        | 1,2003                  | 0,0268                     |
| 7       | 30            | 9,0055        | 1,4973                  | 0,0322                     |
| 8       | 41            | 11,0861       | 2,0806                  | 0,0396                     |
| 9       | 48            | 13,45         | 2,3639                  | 0,048                      |
| 10      | 56            | 16,2059       | 2,7559                  | 0,0579                     |
| 11      | 61            | 19,1624       | 2,9565                  | 0,0684                     |
| 12      | 64            | 22,2368       | 3,0745                  | 0,0794                     |
| 13      | 63            | 25,2149       | 2,9781                  | 0,0901                     |
| 14      | 67            | 28,444        | 3,2291                  | 0,1016                     |
| 15      | 67            | 31,6242       | 3,1802                  | 0,1129                     |
| 16      | 67            | 34,8044       | 3,1802                  | 0,1243                     |
| 17      | 65            | 37,8652       | 3,0608                  | 0,1352                     |
| 18      | 61            | 40,7117       | 2,8465                  | 0,1454                     |
| 19      | 59            | 43,4877       | 2,776                   | 0,1553                     |
| 20      | 55            | 46,0494       | 2,5617                  | 0,1645                     |
| 21      | 49            | 48,3018       | 2,2525                  | 0,1725                     |
| 22      | 44            | 50,3292       | 2,0274                  | 0,1797                     |
| 23      | 38            | 52,0595       | 1,7303                  | 0,1859                     |
| 24      | 33            | 53,5647       | 1,5052                  | 0,1913                     |
| 25      | 28            | 54,8326       | 1,2679                  | 0,1958                     |
| 26      | 25            | 55,9826       | 1,15                    | 0,1999                     |
| 27      | 25            | 57,1692       | 1,1866                  | 0,2042                     |
| 28      | 23            | 58,2365       | 1,0673                  | 0,208                      |
| 29      | 22            | 59,2685       | 1,032                   | 0,2117                     |
| 30      | 23            | 60,3724       | 1,1039                  | 0,2156                     |
| 31      | 22            | 61,4045       | 1,032                   | 0,2193                     |
| 32      | 21            | 62,389        | 0,9845                  | 0,2228                     |
| 33      | 21            | 63,3858       | 0,9968                  | 0,2264                     |
| 34      | 18            | 64,2035       | 0,8177                  | 0,2293                     |
| 35      | 16            | 64,9385       | 0,735                   | 0,2319                     |
| 36      | 15            | 65,6382       | 0,6998                  | 0,2344                     |
| 37      | 14            | 66,2905       | 0,6523                  | 0,2368                     |
| 38      | 13            | 66,8953       | 0,6048                  | 0,2389                     |
| 39      | 13            | 67,5124       | 0,6171                  | 0,2411                     |
| 40      | 13            | 68,1294       | 0,6171                  | 0,2433                     |
| 41      | 13            | 68,7465       | 0,6171                  | 0,2455                     |
| 42      | 12            | 69,3039       | 0,5574                  | 0,2475                     |
| 43      | 12            | 69,8734       | 0,5696                  | 0,2495                     |
| 44      | 9             | 70,2639       | 0,3905                  | 0,2509                     |
| 45      | 8             | 70,6314       | 0,3675                  | 0,2523                     |
| 46      | 9             | 71,0709       | 0,4394                  | 0,2538                     |
| 47      | 7             | 71,3787       | 0,3078                  | 0,2549                     |
| 48      | 6             | 71,6512       | 0,2726                  | 0,2559                     |

**Tablica 14.** Prikaz termonapona, topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti za uzorak portland cementa uz dodatak 0,4% aditiva za cementa i 30% zeolitnoga tufa

| Vrijeme | Termonapon | Toplina hydr. | Brzina oslo. topline | Stupanj proreagiranosti |
|---------|------------|---------------|----------------------|-------------------------|
| h       | μV         | J/g           | J/gh                 | α                       |
| 0       | 0          | 0             | 0                    | 0                       |
| 1       | 58         | 3,4621        | 3,4621               | 0,0124                  |
| 2       | 31         | 4,6034        | 1,1413               | 0,0164                  |
| 3       | 31         | 6,0749        | 1,4714               | 0,0217                  |
| 4       | 14         | 6,5315        | 0,4567               | 0,0233                  |
| 5       | 18         | 7,4348        | 0,9033               | 0,0266                  |
| 6       | 21         | 8,4683        | 1,0335               | 0,0302                  |
| 7       | 29         | 9,9426        | 1,4743               | 0,0355                  |
| 8       | 36         | 11,7369       | 1,7943               | 0,0419                  |
| 9       | 43         | 13,8635       | 2,1266               | 0,0495                  |
| 10      | 49         | 16,2627       | 2,3992               | 0,0581                  |
| 11      | 58         | 19,1257       | 2,863                | 0,0683                  |
| 12      | 61         | 22,0578       | 2,9321               | 0,0788                  |
| 13      | 65         | 25,1919       | 3,1342               | 0,09                    |
| 14      | 67         | 28,3966       | 3,2046               | 0,1014                  |
| 15      | 71         | 31,8155       | 3,419                | 0,1136                  |
| 16      | 71         | 35,1856       | 3,37                 | 0,1257                  |
| 17      | 70         | 38,4959       | 3,3104               | 0,1375                  |
| 18      | 70         | 41,8185       | 3,3226               | 0,1494                  |
| 19      | 68         | 45,0217       | 3,2032               | 0,1608                  |
| 20      | 66         | 48,13         | 3,1083               | 0,1719                  |
| 21      | 61         | 50,9642       | 2,8343               | 0,182                   |
| 22      | 58         | 53,6805       | 2,7163               | 0,1917                  |
| 23      | 55         | 56,2545       | 2,5739               | 0,2009                  |
| 24      | 53         | 58,7457       | 2,4912               | 0,2098                  |
| 25      | 47         | 60,9032       | 2,1575               | 0,2175                  |
| 26      | 45         | 63,0147       | 2,1115               | 0,2251                  |
| 27      | 42         | 64,9716       | 1,9569               | 0,232                   |
| 28      | 39         | 66,786        | 1,8145               | 0,2385                  |
| 29      | 38         | 68,5775       | 1,7915               | 0,2449                  |
| 30      | 36         | 70,2618       | 1,6843               | 0,2509                  |
| 31      | 36         | 71,9705       | 1,7087               | 0,257                   |
| 32      | 34         | 73,5599       | 1,5894               | 0,2627                  |
| 33      | 33         | 75,1141       | 1,5541               | 0,2683                  |
| 34      | 30         | 76,5013       | 1,3873               | 0,2732                  |
| 35      | 28         | 77,8059       | 1,3046               | 0,2779                  |
| 36      | 26         | 79,0156       | 1,2097               | 0,2822                  |
| 37      | 26         | 80,2497       | 1,2341               | 0,2866                  |
| 38      | 25         | 81,4241       | 1,1744               | 0,2908                  |
| 39      | 25         | 82,6107       | 1,1866               | 0,295                   |
| 40      | 21         | 83,5586       | 0,9479               | 0,2984                  |
| 41      | 20         | 84,4957       | 0,9371               | 0,3018                  |
| 42      | 19         | 85,3853       | 0,8896               | 0,3049                  |
| 43      | 18         | 86,2274       | 0,8422               | 0,308                   |
| 44      | 17         | 87,0221       | 0,7947               | 0,3108                  |
| 45      | 18         | 87,8887       | 0,8666               | 0,3139                  |
| 46      | 16         | 88,6237       | 0,735                | 0,3165                  |
| 47      | 14         | 89,2638       | 0,6401               | 0,3188                  |
| 48      | 16         | 90,0477       | 0,7839               | 0,3216                  |



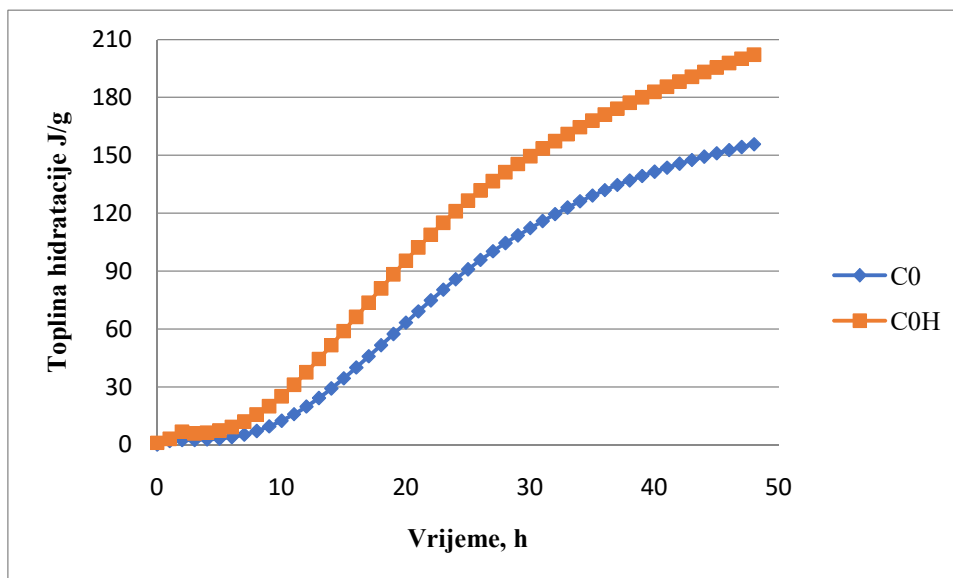
**Slika 2.** Prikaz rezultata termonapona čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4 % aditiva



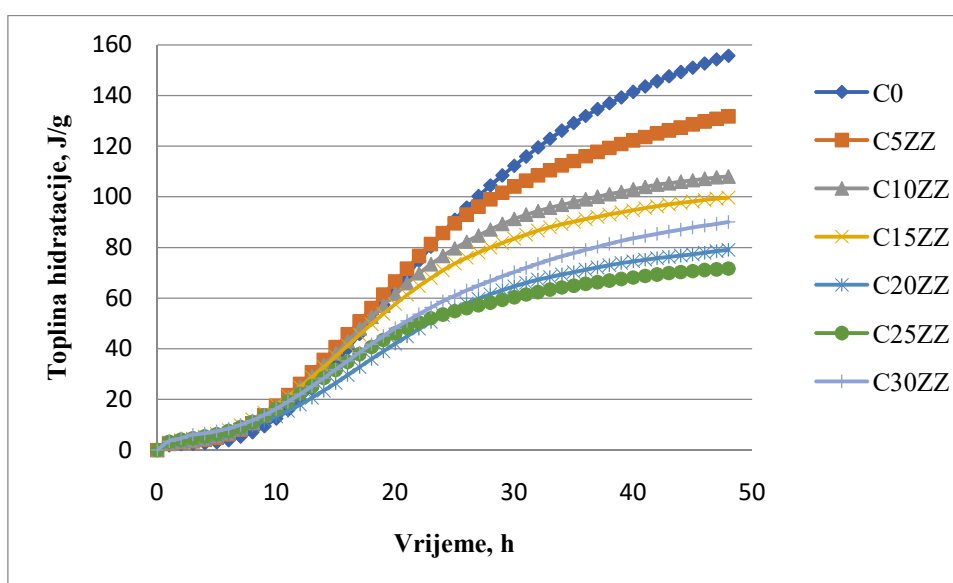
**Slika 3.** Prikaz rezultata termonapona portland cementa uz dodatak različitih mas.% zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva

Na kalorimetrijskim krivuljama uočavaju se dva egzotermna pika. Prvi pik se javlja već nakon nekoliko minuta hidratacije s vrlo izraženim intenzitetom u kratkom vremenskom periodu, a odgovara početnom vlaženju uzorka i otapanju te reakcijama aluminatne faze

$C_3A$  sa sulfatima iz gipsa ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) (regulator vezivanja). Kao rezultat ovih reakcija nastaje glavni kristalni produkt etringit. Također, formiraju se i amorfni spojevi koji u sastavu imaju AFt fazu. Stvara se sloj hidrata oko  $C_3A$  čestica što uzrokuje usporavanje reakcije hidratacije. Također, tijekom inicijalnog perioda, reagira i dio  $C_3S$ -a. Dodatkom superplastifikatora (slika 2), dolazi do opadanja intenziteta prvog pika termonapona, dok je glavni pik pomaknut prema kasnijim vremenima hidratacije uz niži intenzitet termonapona. Dodatkom zeolita, povećava se sadržaj reaktivnog aluminija u sustavu. Ovo se može odraziti na intenzitet prvog pika. Naime, intenzitet se povećava kako se povećava dodatak zeolita, što se može vidjeti na slici 3. U ovom slučaju, ne može se zanemariti učinak nukleacije najmanjih čestica zeolita. Ipak, najmanje čestice zeolita grublje su od čestica portland cementa. Period nakon inicijalnog perioda je period usporavanja reakcija hidratacije i zove se induksijski period. Induksijski period daje informacije o vremenu obradivosti. Vrijednost termonapona naglo opada i ostaje konstantna nekoliko sati. U induksijskom periodu koncentracija  $Ca^{2+}$ -iona doseže iznos zasićenja s obzirom na  $Ca(OH)_2$ . Glavni pik oslobođene topline se javlja kao posljedica nukleacije i rasta C-S-H faza i  $Ca(OH)_2$ . Točka početka perioda ubrzanja hidratacije odgovara početku vezivanja, a maksimum drugog pika predstavlja kraj vezivanja i početak stvrdnjavanja cementne paste. Ako se u sustav cement-voda doda prirodni zeolit, početak perioda ubrzanja hidratacije i pojava glavnog pika pomiču se prema ranijim vremenima hidratacije te je ova pojava izraženija povećavanjem dodatka zeolita do 30 mas.% (slika 3). Utjecaj dodatka na početak perioda ubrzanja hidratacije očituje se kroz adsorpciju  $Ca^{2+}$  iona na površinu pucolana, bilo kao površinski sloj ili u obliku C-S-H faza. Nakon ubrzavajućeg perioda slijedi period usporavanja hidratacije i difuzije. Ovaj period karakterizira mala količina razvijene topline. Ovaj proces je kontroliran difuzijom ionskih vrsta te odlaganjem produkata u sustavu čija je poroznost smanjena.



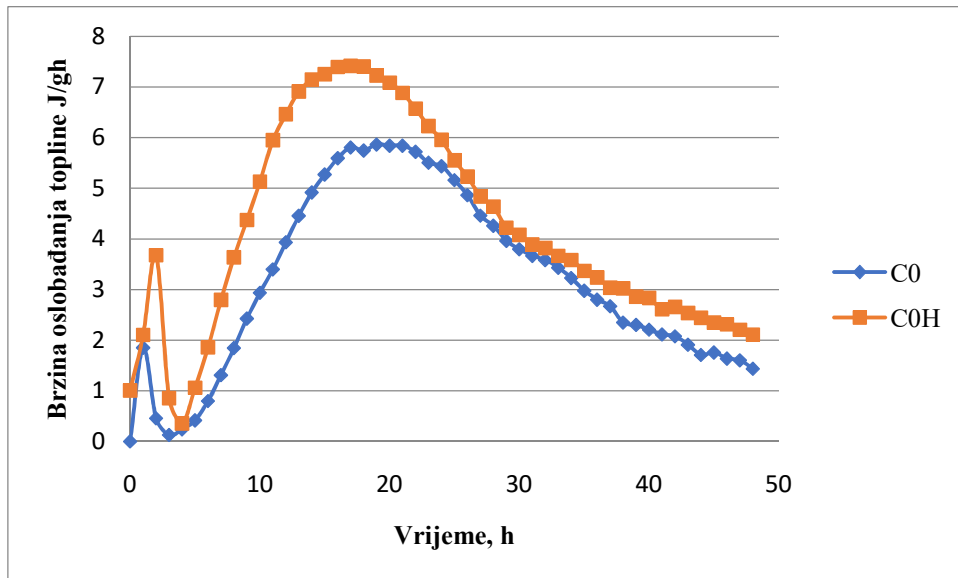
**Slika 4.** Prikaz rezultata topline hidratacije čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4 % aditiva



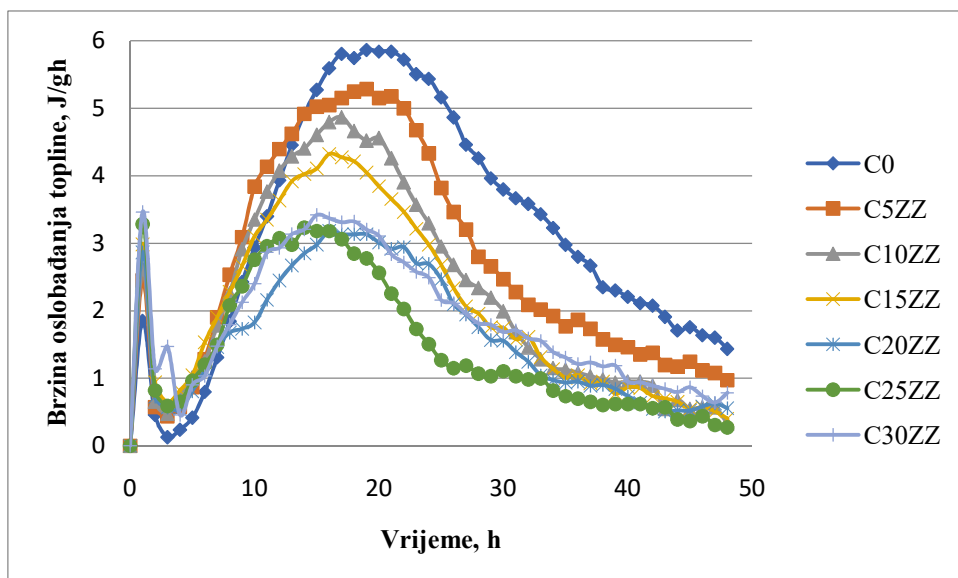
**Slika 5.** Prikaz rezultata topline hidratacije portland cementa uz dodatak različitih mas. % zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva

Iz slike 4 je vidljivo da dodatak 0,4 % aditiva negativno utječe na razvoj topline hidratacije. Ovo je posebno vidljivo nakon perioda ubrzavanja hidratacije (nakon 10 sati). Nakon 48 sati hidratacije dolazi do 23 %-tnog pada topline hidratacije uz dodatak aditiva. Na slici 5 vidljiv je negativni utjecaj dodatka zasićenog zeolita na razvoj topline

hidratacije portland cementa. Povećanjem dodatka zasićenog zeolita do 30 mas.% dolazi do dodatnog opadanja topline hidratacije. Ovaj negativni utjecaj posebno je vidljiv u kasnijim vremenima hidratacije (nakon 20 sati).



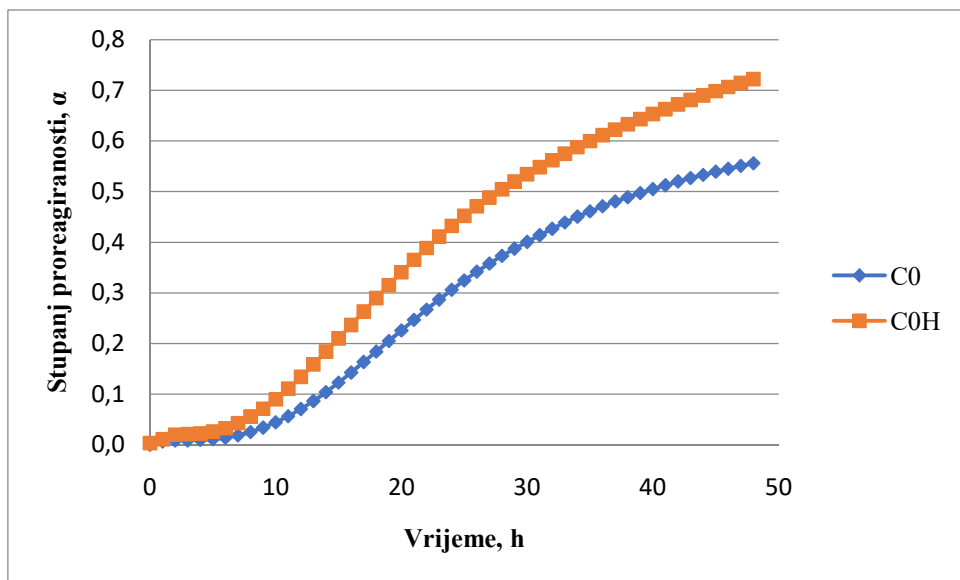
**Slika 6.** Prikaz rezultata brzine oslobađanja topline čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4% aditiva



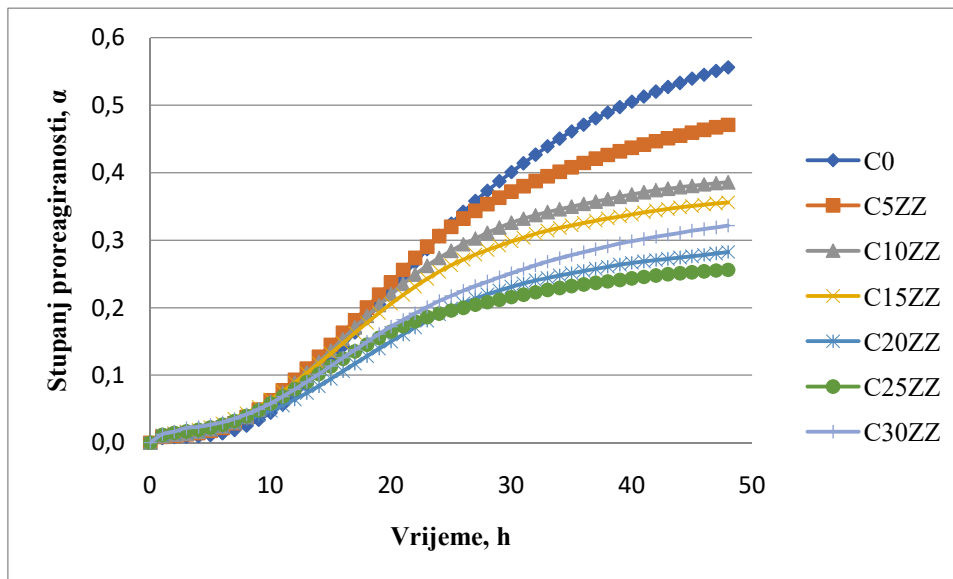
**Slika 7.** Prikaz rezultata brzine oslobađanja topline portland cementa uz dodatak različitih mas. % zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva



Na temelju rezultata iz tablica 7-14 i slike 6 i 7 može se uočiti da dodatak aditiva negativno utječe na brzinu oslobađanja topline. Prvi i drugi maksimum brzine poprimaju niže vrijednosti, dok je drugi maksimum pomaknut prema kasnijim vremenima hidratacije. Dodatak zasićenog zeolita također negativno utječe na brzinu oslobađanja topline, no dolazi do povećanja intenziteta prvog pika dok je glavni pik manji nego kod uzorka bez dodatka zasićenog zeolita. Isto tako, glavni pik je pomaknut prema ranijim vremenima hidratacije, pa se može reći da dodatak zeolita ubrzava hidratacijske procese portland cementa. Krivulje imaju isti oblik kao i krivulje termonapona.



**Slika 8.** Prikaz rezultata stupnja proreagiranoši čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4% aditiva



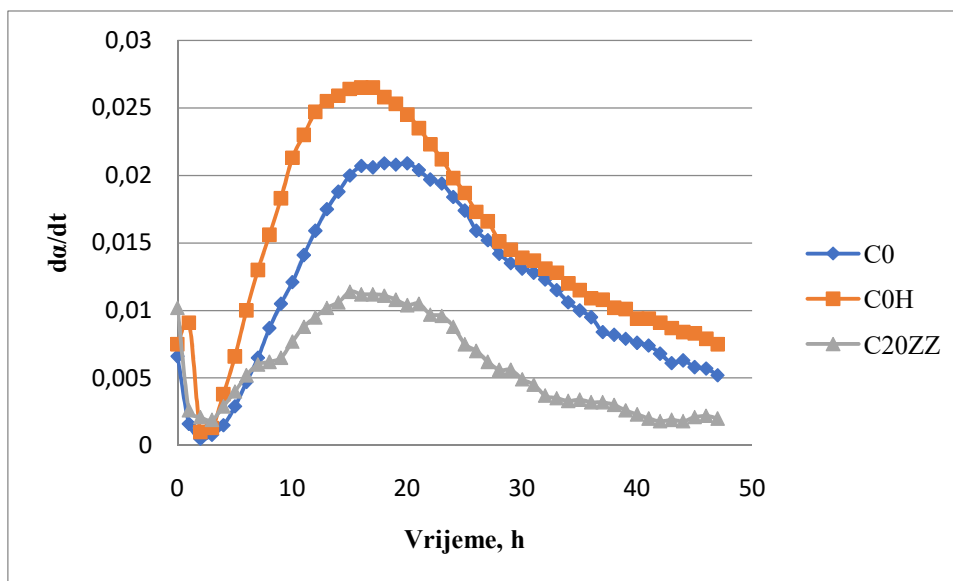
**Slika 9.** Prikaz rezultata stupnja proreagiranosti portland cementa uz dodatak različitih mas.% zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva

Kao i kod prethodna dva parametra (toplina hidratacije i brzina oslobađanja topline), na slikama 8 i 9 može se uočiti negativan utjecaj aditiva i zasićenog zeolita na stupanj proreagiranosti. Krivulje ovisnosti stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije slične su krivuljama visnosti topline hidratacije o vremenu.

Osnova za razvoj matematičkog modela hidratacije cementa su funkcije ovisnosti stupnja proreagiranosti o vremenu. Deriviranjem integralnih funkcija ovisnosti stupnja proreagiranosti o vremenu dobivaju se kinetički modeli tj. diferencijalni kinetički oblici jednačbi (jednačbe (13), (14), (15)). Diferencijalne jednačbe predstavljaju matematički model koji opisuje promjenu brzine hidratacije za svaki pojedini proces definiran u vremenskom intervalu  $[0-\infty]$ . Proces hidratacije je proces koji uključuje procese nukleacije i rasta, interakcije na granici faza i procese difuzije cementa, s tim da je samo jedan od njih kontrolirajući proces (najsporiji proces određuje samu brzinu reakcije). Početni kontrolirajući proces koji određuje sveukupnu brzinu hidratacije je proces nukleacije i rasta (NR), koji počinje u vremenu  $t_{NR} = 0$  i traje sve dok drugi procesi ne postanu procesi koji kontroliraju sveukupnu brzinu hidratacije. Ako je interakcija na granici faza proces koji slijedi poslije procesa nukleacije i rasta, onda je

vrijeme prijelaza iz procesa nukleacije i rasta u proces interakcije na granici faza,  $t_{NR-I}$ . Ako je difuzijski proces koji slijedi poslije procesa interakcije na granici faza, onda je vrijeme prijelaza iz procesa interakcije na granici faza u proces kada difuzija određuje sveukupnu brzinu hidratacije,  $t_{I-D}$ .

Na slici 10 je prikazana ovisnost stupnja proreagiranosti portland cementa o vremenu uz dodatak aditiva, bez dodatka aditiva, te uz dodatak 20% zeolitnog tufa s 0,4% dodatka aditiva.



**Slika 10.** Prikaz stupnja proreagiranosti cementa, uz dodatak aditiva, te uz dodatak 20% zeolitnog tufa

Na temelju slike i priloženih rezultata može se zaključiti da najmanje vrijednosti  $d\alpha/dt$  ima cement u kojem je dodano 20 mas. % zeolitnoga tufa, također se može zamjetiti da najveće vrijednosti  $d\alpha/dt$  ima cement bez dodatka aditiva

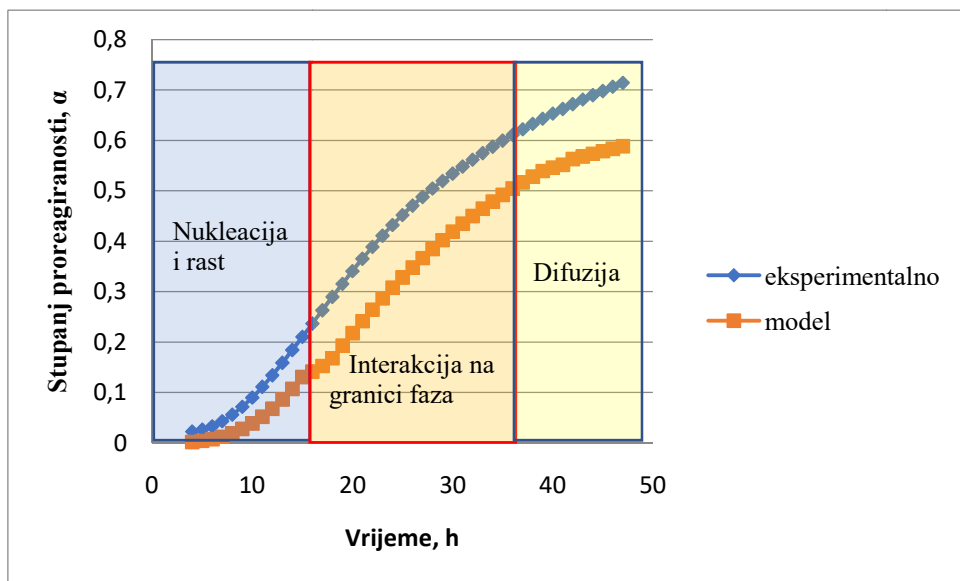
Na osnovi pretpostavljena modela moguće je procijeniti vrijednosti kinetičkih parametara procesa hidratacije u sustavu bez i s aditivom, te 20 mas. % zeolitnoga tufa, kao što su  $K_{nr}$ ,  $n$ ,  $K_i$ ,  $K_d$ , te vrijeme  $t_{NR-I}$ , te  $t_{I-D}$ . Procijenjene vrijednosti kinetičkih parametara prikazane su u tablici 15.

**Tablica 15.** *Kinetički parametri hidratacije u sustavu portland cementa bez i uz dodatak aditiva, te uz dodatak 20 mas. % zeolitnoga tufa*

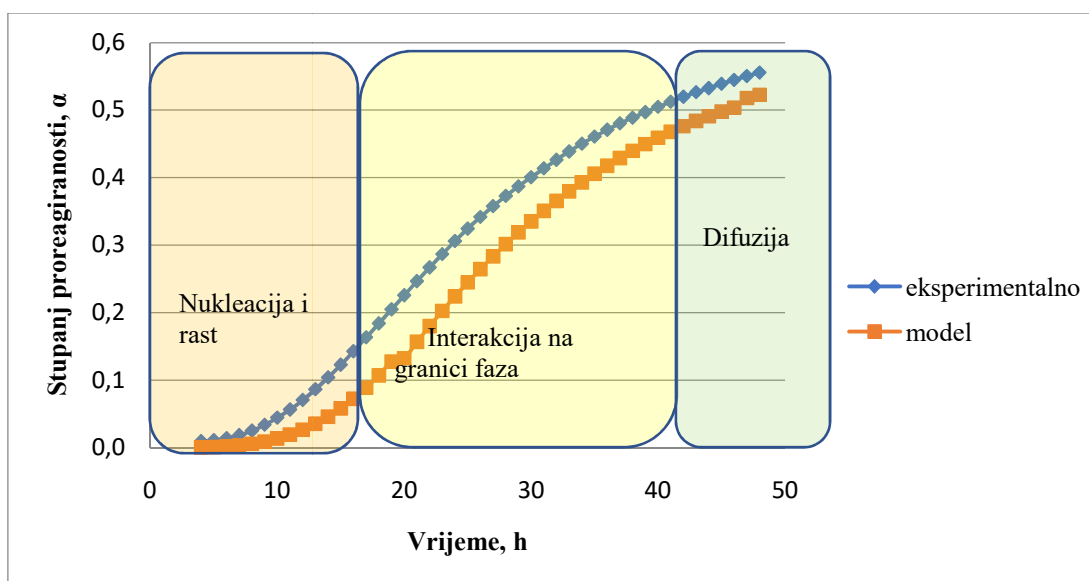
| <b>Kinetički parametri</b> | <b>C0H</b> | <b>C0</b> | <b>C20ZZ</b> |
|----------------------------|------------|-----------|--------------|
| <b>n</b>                   | 2,87       | 3,05      | 2,20         |
| <b>Knr, h<sup>-1</sup></b> | 0,036      | 0,031     | 0,020        |
| <b>Ki, h<sup>-1</sup></b>  | 0,0136     | 0,0158    | 0,0270       |
| <b>Kd, h<sup>-1</sup></b>  | 0,0027     | 0,0025    | 0,0002       |
| <b>t<sub>NR-1</sub>, h</b> | 13         | 16        | 19           |
| <b>t<sub>I-D</sub>, h</b>  | 36         | 42        | 36           |

Iz rezultata (tablica 15.) je vidljivo da vrijednost eksponenta  $n$ , koji je funkcija geometrije rasta kristala, najveći za cement uz dodatak aditiva, a najmanji za dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa.  $K_{nr}$  i  $K_d$  su najveći za sustav bez dodatka aditiva, a najmanji za sustav uz dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa, dok kod  $K_i$  je obratno, odnosno najveći je kod sustava uz dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa, a najmanji za sustav bez dodatka aditiva. Vrijednost  $K_{nr}$  pokazuje da u sustavu uz dodatak aditiva i 20 mas.% zasićenog zeolita dolazi do smanjenja brzine nukleacije i rasta u odnosu na čisti portland cement bez dodataka. Vrijednost  $K_i$  pokazuje da dodatkom aditiva i zasićenog zeolita dolazi do povećanja brzine hidratacije tijekom procesa interakcije na granici faza. Iz rezultata određivanja vremena prijelaza iz procesa nukleacije i rasta u proces interakcije na granici faza, vidljivo je, da ovaj prijelaz pomaknut prema kasnijim vremenima hidratacije prilikom dodatka aditiva i zasićenog zeolita. U tim sustavima povećan je period trajanja procesa nukleacije i rasta. Vrijeme prijelaza između procesa interakcije na granici faza i difuzije za čisti portland cement iznosi 36 sati, dok dodatak aditiva odgađa prijelaz do 42 sata hidratacije. Uzorak uz dodatak zasićenog zeolita pokazuje vrijeme prijelaza kao i uzorak bez dodataka.

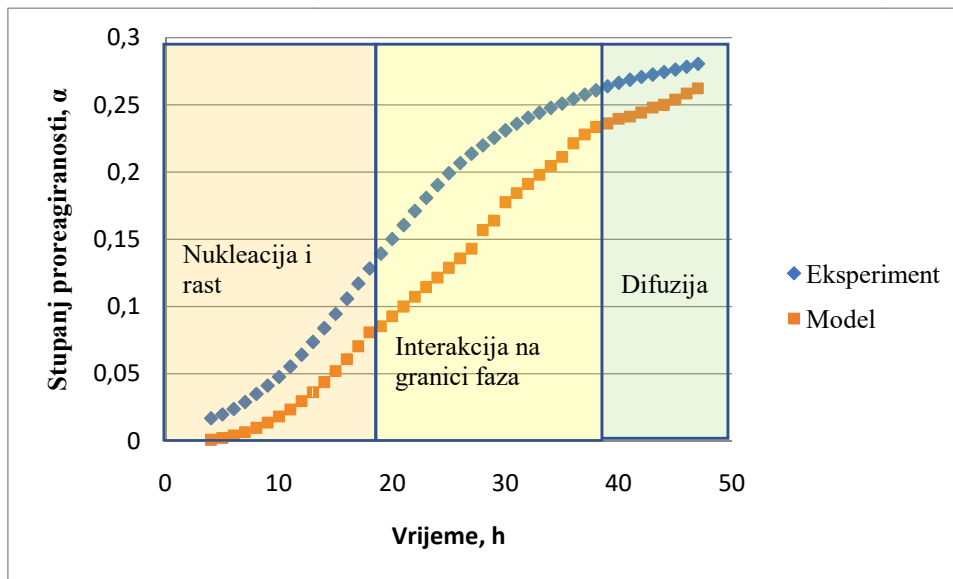
Na slikama 11, 12, 13 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata stupnja proreagiranosti s pretpostavljenim kinetičkim modelom uzoraka bez i s dodatkom aditiva, te uz dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa..



**Slika 11.** Prikaz eksperimentalnih rezultata stupnja proreagiranosti s pretpostavljenim kinetičkim modelom za uzorak bez dodatak aditiva



**Slika 12.** Prikaz eksperimentalnih rezultata stupnja proreagiranosti s pretpostavljenim kinetičkim modelom za uzorak uz dodatka aditiva



**Slika 13.** Prikaz eksperimentalnih rezultata stupnja proreagiranosti s pretpostavljenim kinetičkim modelom za uzorak uz dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa

S obzirom na eksperimentalne podatke i procijenjeni kinetički model na slici 11. može se uočiti odstupanje modela od eksperimentalnih podataka, posebno u području interakcije između granice faza. Na slici 12. to odstupanje je još i veće, posebno u područjima interakcije i difuzije. Kao i na prethodnim slikama, na slici 13. prikazan model značajnije odstupa od eksperimentalnih podataka, što je vidljivo tijekom sve tri faze razvoja.

## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata, može se zaključiti:

- Mikrokalorimetrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i određivanje utjecaja aditiva i zasićenog zeolita na kinetičke procese hidratacije u periodu rane hidratacije.
- Uvođenjem dodataka u reakcijski sustav cement – voda dolazi do promjene termonaponske veličine tijekom hidratacije cementnih pasti.
- Ukupno oslobođene topline nakon 48 sati hidratacije ukazuju da s povećanjem udjela zasićenog zeolita registriraju se niže vrijednosti toplina dok je pojava maksimuma brzine hidratacije pomaknuta prema ranijim vremenima hidratacije, osim uz dodatak samog aditiva gdje je maksimum pomaknut prema kasnijim vremenima.
- Povećanjem udjela zasićenog zeolita u uzorku, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti pokazuju niže vrijednosti.
- Dodatak superplastifikatora i zasićenog zeolita u portland cementu utječe na kinetiku hidratacije cementa, što je vidljivo iz kinetičkih parametara.
- Vrijednost konstante nukleacije i rasta,  $K_{nr}$  pokazuje da u sustavu uz dodatak aditiva i 20 mas.% zasićenog zeolita dolazi do smanjenja brzine nukleacije i rasta u odnosu na čisti portland cement bez dodataka
- Vrijednost konstante interakcije na granici faza  $K_i$  pokazuje da dodatkom aditiva i zasićenog zeolita dolazi do povećanja brzine hidratacije tijekom procesa interakcije na granici faza.
- Usporedbom izmjerenih i izračunatih vrijednosti stupnja proreagiranosti mogu se uočiti značajnija odstupanja posebno u kasnijim vremenima hidratacije.

## 5. LITERATURA

1. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*, KTF, Split, 1999, str. 1-25, 115-126.
2. A. Đureković, *Cement, cementni kompozit i dodaci za cement*, IGH i Školska Knjiga, Zagreb, 1996.
3. [http://www.cemex.hr/ce/pdf/Katalog\\_rasutih\\_cemenata\\_WEB.pdf](http://www.cemex.hr/ce/pdf/Katalog_rasutih_cemenata_WEB.pdf)  
12.08.2018.
4. Z. Supek, *Tehnologija s poznavanjem robe*, Školska knjiga, Zagreb, 1982.
5. W. S. Adaska, *Solidification and stabilization of Wastes Using Portland Cement*, Portland Cement Association, 16(1991) 1-16.
6. D. Jozić, J Zelić, *The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions*, *Ceramics – Silikaty*, 50(2006) 98-105
7. [http://info.grad.hr/!res/odbfiles/1887/microsoft\\_powerpoint\\_-\\_7\\_cement\\_6-12-2011\\_compatibility\\_mode\\_.pdf](http://info.grad.hr/!res/odbfiles/1887/microsoft_powerpoint_-_7_cement_6-12-2011_compatibility_mode_.pdf), 12.08.2018.
8. I. Piljac, *Elektranalitičke metode*, RMC Zagreb, Zagreb 1995.
9. R. Sierra, *Contribution to the kinetic study of hydration of tricalcium silicate*, *The VI International congress on the chemistry of Cement*, Moscow, 2(1974) 3-8.