

Utjecaj troske visoke peći na hidrataciju portland cementa i razvoj mehaničkih svojstava cementnih mortova

Petrović, Andrija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:379154>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ TROSKE VISOKE PEĆI NA HIDRATACIJU PORTLAND
CEMENTA I RAZVOJ MEHANIČKIH SVOJSTAVA CEMENTNIH
MORTOVA**

DIPLOMSKI RAD

ANDRIJA PETROVIĆ

Matični broj: 156

Split, listopad, 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

**UTJECAJ TROSKE VISOKE PEĆI NA HIDRATACIJU PORTLAND
CEMENTA I RAZVOJ MEHANIČKIH SVOJSTAVA CEMENTNIH
MORTOVA**

DIPLOMSKI RAD

ANDRIJA PETROVIĆ

Matični broj: 156

Split, listopad, 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS

**EFFECT OF FURNACE SLAG ON THE HYDRATION OF
PORTLAND CEMENT AND DEVELOPMENT OF MECHANICAL
PROPERTIES OF THE CEMENTS MORTAR**

BACHELOR THESIS

ANDRIJA PETROVIĆ

Parent number: 156

Split, October, 2017.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 30. studenog 2016. godine.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi: dipl. inž. kem. teh. Branimir Ljubičić (CEMEX Hrvatska d.d.), dr. sc. Goran Balojević poslijedoktorand, Katedra za građevinske materijale, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije u Splitu

Utjecaj troske visoke peći na hidrataciju Portland cementa i razvoj mehaničkih svojstava cementnih mortova

Andrija Petrović, 156

Sažetak:

Portland cement je jedan od najčešće korištenih mineralnih veziva u graditeljstvu. Budući da proizvodnja cementa zahtjeva veliku količinu energije sam proces je opterećen velikom emisijom stakleničkih plinova i to prvenstveno ugljikova dioksida koji ima značajan utjecaja na globalno zatopljenje. Upravo zbog navedenog, već dugi niz godina znanstvena zajednica istražuje primjenu različitih materijala kao zamjenskih dodataka cementu u proizvodnim procesima ili čak alternativa cementu. Svi pokušaji zapravo vode globalnom održivom razvoju i najnižem mogućem utjecaju na okoliš.

Utjecaj troske visoke peći kao zamjenskog dodatka na kinetiku hidratacije kao i na vrijednosti razvijene tlačne i savojne čvrstoće u sustavima cementnih pasta i mortova određen je uz korištenje troske kao zamjenskog dodatka na masu cementa tipa CEM I 42,5R u masenim iznosima od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. Jedna serija mortova pripravljena je sa cementom tipa CEM II B-S 42,5N. Uzorci mortova njegovani su u vodi do trenutka provedbe mjerenja razvijenih tlačnih i savojnih čvrstoća koja su provedena nakon 3, 7, 14, 28, 70 i 90 dana hidratacije. Rezultati istraživanja ukazuju da nakon 90 dana hidratacije čak i sustav sa 40 mas.% zamjenskog dodatka troske postiže više vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak morta (mort bez zamjenskog dodatka troske). Mjerenja također potvrđuju da nema značajnih odstupanja u vrijednostima razvijenih mehaničkih svojstava cementa CEM II B-S 42,5N u odnosu na sustave mortova koji su pripremljeni naknadnim korištenjem troske kao zamjenskog dodatka u sustavima cemenata tipa CEM I 42,5R.

Rezultati provedene kinetičke analize ukazuje na blago snižavanje vrijednosti konstante brzine procesa nukleacije i rasta, dok s druge strane bitno utječe na dužinu trajanja samog procesa pomičući ga prema kasnijim vremenima hidratacije. Pomak procesa nukleacije i rasta prema kasnijim vremenima ima za posljedicu veći stupanj hidratacije klinkera minerala cementa, što utječe i na mehanička svojstva sustava mortova, ali i na ranije pojavljivanje perioda u kojem u je difuzija ograničavajući proces hidratacije kao posljedica povećanja gustoće hidratacijskih produkata u ranijem periodu hidratacije.

Ključne riječi: Cement, mortovi, troska, kinetika hidratacije, XRD, TG/DTG-DTA

Rad sadrži: 61 stranica, 23 slika, 13 tablica, 15 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić – predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Matko Erceg – član
3. izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: 31. listopad 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate 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. 21 from November 30th 2016.

Mentor: Ph. D. Dražan Jozić, associated professor

Technical assistance: B. Sc. Chem.Tech. Branimir Ljubičić (CEMEX Hrvatska d.d.), Ph. D. Goran Balojević postdoc, Department for Materials, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy, Split

Effect of furnace slag on the hydration Portland cement and developing mechanical properties of the cements mortar

Andrija Petrović, 156

Abstract:

Portland cement is one of the most commonly used mineral binders in the Civil Engineering. Since the Portland cement production requires a large amount of energy, the process itself is burdened with a high greenhouse gas emission, primarily carbon dioxide, which has a significant impact on global warming. For a very long time, the scientific community has been investigating the application of different materials as substitute cement additives in production processes or even alternative to the cement as new mineral binder. All attempts actually lead to global sustainable development and the lowest possible impact of cement industry on the environment.

The effect of the furnace slag from iron production industry as a substitute additive on the hydration kinetics in the system of paste as well as the values of developed compressive and flexural strength in the system of the cement mortar was determined by using the slag as a substitute additive on CEM I 42.5R where the cement mass has been replaced with slag in the amounts of 5, 15, 20, 25, 30 and 40 mass % by weight. One mortar serie was made with the cement type CEM II B-S 42.5N prepared in the laboratory. Samples of the cements mortar were kept in the thermostated water until the measurements of developed compressive and flexural strengths were performed after 3, 7, 14, 28, 70 and 90 days of hydration. The results show that after 90 days of hydration, even the system with 40 mass % of slag shows higher value of developed compressive strength relative to the reference mortar (mortar without replacement slag). The measurements also confirm that there are no significant deviations in the values of the developed mechanical properties of cement CEM II B-S 42.5N compared to the mortar systems where slag was used as a substitute additive in CEM I 42.5R cements systems.

The results of the kinetic analysis showed a slight decrease in the value of the nucleation and growth rate constant, while on the other hand, it significantly influenced the duration of the process itself by moving it towards higher hydration times. The shift of nucleation and growth to later times results in a higher degree of hydration of the cement clinker minerals, which influences the mechanical properties observed in the mortar systems, but also the earlier appearance of the period in which the diffusion is a limiting hydration process as a consequence of increasing of the microstructural density of the hydration products in earlier hydration period.

Keywords: Cement, Mortar, Slag, Hydration Kinetics, XRD, TG/DTG-DTA

Thesis contains: 61 pages, 23 figures, 13 tables, 15 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Pero Dabić – PhD, full prof. chair person
2. Matko Erceg – PhD, associated prof. member
3. Dražan Jozić – PhD, associated prof. supervisor

Defence date: October 31st 2017.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražana Jožića, u razdoblju od svibnja do rujna 2017. godine.

Veliko hvala mojim roditeljima i mojoj obitelji što su mi omogućili školovanje te mi pri tom bili i najveća potpora. Zatim, hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću na velikoj pomoći i savjetima, te dipl. inž. kem. teh. Branimiru Ljubičiću i dr. sc. Goranu Balojeviću kao i svima na Zavodu za anorgansku tehnologiju. Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su mi bili potpora tijekom studiranja, a iznad svega hvala i slava Bogu Ocu, Sinu i Duhu Svetomu.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je pripremiti cement tip CEM I 42,5R i CEM II/B-S 42,5N na kugličnom laboratorijskom mlinu u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d. Kao sirovinu koristiti svježe pripremljeni uzorak klinkera proizveden u pogonu Sv. Kajo, Cemex Hrvatska d.d. (industrijska šarža) uz dodatak 5 mas.% gipsa i udio od 0,032 mas.% aditiva za meljavu trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc. U sustavima cementnih mortova odrediti utjecaj troske visoke peći kao zamjenskog dodatka cementu tipa CEM I 42,5R na razvoj tlačne i savojne čvrstoće. Rezultate ispitivanja usporediti sa jednom šaržom cementa tip CEM II/B-S 42,5N (cement sa dodatkom troske u iznosu od 24 mas.%) također pripremljenom na laboratorijskom kugličnom mlinu. Odrediti utjecaj troske kao zamjenskog dodatka cementu CEM I 42,5R na kinetiku hidratacije u sustavima cementnih pasta pri $V/C = 0,5$.

U svrhu postavljenog zadatka pripremiti standardne cementne mortove uz korištenje cementa tip CEM II/B-S 42,5N i cementne mortove uz korištenje cementa tip CEM I 42,5R uz zamjenski dodatak troske visoke peći u masenom udjelu od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. U pripravi mortova obavezno je korištenje superplastifikatora radi sprječavanja aglomeriranja zamjenskog dodatka. Uzorke nakon pripreme njegovati pri 20 °C do trenutka ispitivanja mehaničkih svojstava (tlačne i savojne čvrstoće). Mjerenje napraviti nakon 3, 7, 14, 28, 70 i 90 dana hidratacije.

U svrhu utvrđivanja utjecaja troske visoke peći na razvoj topline hidratacije pripremiti uzorke cementnih pasta sa zamjenskim dodatkom troske visoke peći u iznosima od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. Paste pripremiti uz korištenje vodocementog omjera (V/C) u iznosu 0,5. Mjerenja topline hidratacije provesti na diferencijalnom mikrokalorimetru (DMC) u vremenu do 48 sati hidratacije. Rezultate mjerenja upotrijebiti za određivanje kinetike hidratacije prema već razvijenom matematičkom modelu uz pretpostavku odvijanja tri slijedna procesa u slijedu: nukleacija i rast (NR), interakcija na granici faza (I) i difuzija (D) kao tri slijedna procesa koji u određenim vremenima hidratacije određuju sveukupnu brzinu reakcije hidratacije kao najsporiiji procesi.

SAŽETAK

Portland cement je jedan od najčešće korištenih mineralnih veziva u graditeljstvu. Budući da proizvodnja cementa zahtjeva veliku količinu energije sam proces je opterećen velikom emisijom stakleničkih plinova i to prvenstveno ugljikova dioksida koji ima značajan utjecaja na globalno zatopljenje. Upravo zbog navedenog, već dugi niz godina znanstvena zajednica istražuje primjenu različitih materijala kao zamjenskih dodataka cementu u proizvodnim procesima ili čak alternativa cementu. Svi pokušaji zapravo vode globalnom održivom razvoju i najnižem mogućem utjecaju na okoliš.

Utjecaj troske visoke peći kao zamjenskog dodatka na kinetiku hidratacije kao i na vrijednosti razvijene tlačne i savojne čvrstoće u sustavima cementnih pasta i mortova određen je uz korištenje troske kao zamjenskog dodatka na masu cementa tipa CEM I 42,5R u masenim iznosima od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. Jedna serija mortova pripravljena je sa cementom tipa CEM II B-S 42,5N. Uzorci mortova njegovani su u vodi do trenutka provedbe mjerenja razvijenih tlačnih i savojnih čvrstoća koja su provedena nakon 3, 7, 14, 28, 70 i 90 dana hidratacije. Rezultati istraživanja ukazuju da nakon 90 dana hidratacije čak i sustav sa 40 mas.% zamjenskog dodatka troske postiže više vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak morta (mort bez zamjenskog dodatka troske). Mjerenja također potvrđuju da nema značajnih odstupanja u vrijednostima razvijenih mehaničkih svojstava cementa CEM II B-S 42,5N u odnosu na sustave mortova koji su pripremljeni naknadnim korištenjem troske kao zamjenskog dodatka u sustavima cementa tipa CEM I 42,5R.

Rezultati provedene kinetičke analize ukazuje na blago snižavanje vrijednosti konstante brzine procesa nukleacije i rasta, dok s druge strane bitno utječe na dužinu trajanja samog procesa pomičući ga prema kasnijim vremenima hidratacije. Pomak procesa nukleacije i rasta prema kasnijim vremenima ima za posljedicu veći stupanj hidratacije klinker minerala cementa, što utječe i na mehanička svojstva sustava mortova, ali i na ranije pojavljivanje perioda u kojem u je difuzija ograničavajući proces hidratacije kao posljedica povećanja gustoće hidratacijskih produkata u ranijem periodu hidratacije.

Ključne riječi: Cement, mortovi, troska, kinetika hidratacije, XRD, TG/DTG-DTA

SUMMARY

Portland cement is one of the most commonly used mineral binders in the Civil Engineering. Since the Portland cement production requires a large amount of energy, the process itself is burdened with a high greenhouse gas emission, primarily carbon dioxide, which has a significant impact on global warming. For a very long time, the scientific community has been investigating the application of different materials as substitute cement additives in production processes or even alternative to the cement as new mineral binder. All attempts actually lead to global sustainable development and the lowest possible impact of cement industry on the environment.

The effect of the furnace slag from iron production industry as a substitute additive on the hydration kinetics in the system of paste as well as the values of developed compressive and flexural strength in the system of the cement mortar was determined by using the slag as a substitute additive on CEM I 42.5R where the cement mass has been replaced with slag in the amounts of 5, 15, 20, 25, 30 and 40 mass % by weight. One mortar serie was made with the cement type CEM II B-S 42.5N prepared in the laboratory. Samples of the cements mortar were kept in the thermostated water until the measurements of developed compressive and flexural strengths were performed after 3, 7, 14, 28, 70 and 90 days of hydration. The results show that after 90 days of hydration, even the system with 40 mass % of slag shows higher value of developed compressive strength relative to the reference mortar (mortar without replacement slag). The measurements also confirm that there are no significant deviations in the values of the developed mechanical properties of cement CEM II B-S 42.5N compared to the mortar systems where slag was used as a substitute additive in CEM I 42.5R cements systems.

The results of the kinetic analysis showed a slight decrease in the value of the nucleation and growth rate constant, while on the other hand, it significantly influenced the duration of the process itself by moving it towards higher hydration times. The shift of nucleation and growth to later times results in a higher degree of hydration of the cement clinker minerals, which influences the mechanical properties observed in the mortar systems, but also the earlier appearance of the period in which the diffusion is a limiting hydration process as a consequence of increasing of the microstructural density of the hydration products in earlier hydration period.

Keywords: Cement, Mortar, Slag, Hydration Kinetics, XRD, TG/DTG-DTA

Sadržaj

| | |
|--|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 4 |
| 1.1. CEMENT | 4 |
| 1.1.1. Podjela cementa | 4 |
| 1.1.2. Standardizacija cementa i norme | 4 |
| 1.1.3. Oznake spojeva u kemiji cementa | 5 |
| 1.2. SILIKATNI ILI PORTLAND CEMENT | 6 |
| 1.2.1. Proizvodnja Portland cementa | 7 |
| 1.2.2. Sirovina za proizvodnju portland cementa..... | 8 |
| 1.2.3. Glavni ili osnovni minerali cementnog klinkera..... | 9 |
| 1.2.3.1. Trikalcijev-silikat ($3CaO \cdot SiO_2$ ili C_3S), alit..... | 10 |
| 1.2.3.2. Dikalcijev-silikat ($2CaO \cdot SiO_2$ ili C_2S), belit..... | 10 |
| 1.2.3.3. Trikalcijev-aluminat ($3CaO \cdot Al_2O_3$ ili C_3A), aluminatna faza..... | 10 |
| 1.2.3.4. Tetrakalcijev-aluminat-ferit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, ili C_4AF), aluminatna faza..... | 10 |
| 1.3. HIDRATACIJA CEMENTA..... | 11 |
| 1.3.1. Hidratacija glavnih konstituenata portland cementa, minerala klinkera | 11 |
| 1.3.1.1. Hidratacija alita, C_3S | 11 |
| 1.3.1.2. Hidratacija belita, C_2S | 12 |
| 1.3.1.3. Hidratacija C_3A , aluminat..... | 13 |
| 1.3.1.4. Hidratacija C_4AF | 13 |
| 1.3.2. Hidratacija portland cementa..... | 14 |
| 1.4. KINETIKA HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA..... | 15 |
| 1.4.1. Kinetička analiza procesa hidratacije | 15 |
| 1.4.1.1. Nukleacija i rast produkta..... | 16 |
| 1.4.1.2. Reakcije na granici faza | 16 |
| 1.4.1.3. Difuzija kroz čvrstu fazu | 17 |
| 1.5. FIZIKALNO KEMIJSKA SVOJSTVA PORTLAND CEMENTA..... | 17 |
| 1.5.1. Vežanje i stvrdnjavanje cementa | 18 |
| 1.5.2. Toplina hidratacije | 18 |
| 1.5.3. Finoća mliva | 18 |
| 1.5.4. Poroznost | 18 |
| 1.5.5. Stalnost zapremine..... | 19 |
| 1.5.6. Gustoća cementa..... | 19 |
| 1.5.7. Slobodno vapno | 19 |
| 1.5.8. Veličina čestica..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 1.5.9. Specifična površina..... | 19 |
| 1.5.10. Mehanička čvrstoća | 20 |
| 1.6. MINERALNI DODACI PORTLAND CEMENTU | 20 |
| 1.6.1. Pucolani..... | 20 |
| 1.6.2. Leteći pepeli..... | 21 |
| 1.6.3. Troska visoke peći | 21 |
| 1.6.3.1. Nastajanje troske visoke peći i njezin sastav | 21 |
| 1.7. ADITIVI U PRIPRAVI CEMENTNIH KOMPOZITA | 22 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 2.1. PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA..... | 25 |
| 2.1.1. Poluindustrijski horizontalni mlin i priprava uzoraka cementa..... | 25 |
| 2.2. TROSKA..... | 27 |
| 2.3. KVARCNI PIJESAK..... | 27 |
| 2.4. SUPERPLASTIFIKATOR | 27 |
| 2.5. CEMENTNI MORTOVI | 28 |
| 2.6. ODREĐIVANJE TLAČNE I SAVOJNE ČVRSTOĆE | 29 |
| 2.7. CEMENTNE PASTE..... | 30 |
| 2.7.1. Priprava cementne paste..... | 30 |
| 2.7.2. Mjerenja topline hidratacije na diferencijalnom mikrokalorimetru | 30 |
| 2.8. DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA POLIKRISTALNIM UZORCIMA..... | 32 |
| 2.9. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) UZORAKA..... | 32 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA..... | 34 |
| 3.1. KARAKTERIZACIJA TROSKE KAO ZAMJENSKOG DODATKA CEMENTU | 34 |
| 3.2. MINEROLOŠKA ANALIZA PRIPRAVLJENOG CEMENTA | 36 |
| 3.3. UTJECAJ ADITIVA BASF GLENIUM ACE 430 NA VREMENA POČETKA I KRAJ VEZANJA U CEMENTNIM PASTAMA | 37 |
| 3.4. UTJECAJ TROSKE KAO ZAMJENSKOG DODATKA CEMENTU NA RAZVOJ MEHANIČKIH SVOJSTAVA SUSTAVA CEMENTNIH MORTOVA | 38 |
| 3.5. UTJECAJ TROSKE NA TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA KAO I NA KINETIKU HIDRATACIJE CEMENTA..... | 49 |
| 4. ZAKLJUČAK..... | 57 |
| 5. LITERATURA | 60 |

UVOD

U ovom radu za zadatak je postavljeno odrediti utjecaj troske kao zamjenskog dodatka cementu u cementnim mortovima i pastama na kinetiku reakcija hidratacije kao i na fizikalno-kemijska svojstva cementnih mortova.

Riječ cement (lat. caementum – klesati kamen) dolazi od starih Rimljana. U početku je označavala klesano kamenje, za opisivanje zidova nalik modernom betonu, dok je kasnije označavala vezivo ili žbuku. Najvažnija osobina cementa jest moć stvrdnjavanja. Upravo zbog moći stvrdnjavanja, danas je jedan od najprimjenjivijih i najpopularnijih građevnih materijala. Svjetska proizvodnja portland cementa (najpoznatiji tip cementa) je 2010. godine iznosila 2,0 Gt/god. Cementna industrija se ističe i po korištenju sekundarnih sirovina kao i u zbrinjavanju mnogih vrsta otpadnih tvari. Ponajprije se, kao zamjena za dio skupog portlandskog klinkera, uvodi dodavanje raznih industrijskih otpadnih materijala i sporednih proizvoda među kojima je i troska visoke peći (korištena u ovom radu) koja ima nisku tržišnu vrijednost. [1]

Čisti portland cement, cement bez dodataka, europska norma deklarira kao cement oznake CEM I. Postoji i cijeli niz drugih tipova cemenata koji također pripadaju skupini portland cemenata, ali u sebi sadrže različite mineralne dodatke. Cementnim kompozitima se u laboratorijskim uvjetima određuju fizikalno-kemijska svojstva kako bi se izradili što kvalitetniji materijali koji će se koristiti u graditeljstvu. Najčešće mjerene vrijednosti na cementnim kompozitima (mortovima/betonima) su tlačna čvrstoća, savojna čvrstoća, dinamički modul elastičnosti i statički modul elastičnosti. Osim fizikalno-kemijskih svojstava važno je poznavanje mehanizma procesa hidratacije te kinetike hidratacije cementa. Ne postoji jedinstveni model koji objašnjava sve pojave do kojih dolazi tijekom procesa hidratacije. Danas znanstvenici istražuju mehanizme i kinetiku hidratacije, najviše radi kontrole konačnih fizikalno-kemijskih svojstava cementnih kompozita, što omogućuje pripravu kompozita željenih svojstava.

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT

Cement je praškasti materijal koji, pomiješan s vodom, različitim kemijskim reakcijama i uz različite fizikalne procese prelazi u cementni kamen. [1] Službena definicija cementa prema europskoj normi *EN 197 – 1* glasi: "Cement je hidraulično vezivo, odnosno fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena čak i ispod vode".

1.1.1. Podjela cementa

Cement se koristi kao vezivo u graditeljstvu, gdje se od veziva traži da udovolji nizu posebnih zahtjeva u različitim uvjetima primjene. Suvremena tehnološka proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa koje su standardizirane, te se prema standardima mogu različito podijeliti.

Na taj način definira se 6 vrsta cementa i to:

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

1.1.2. Standardizacija cementa i norme

Prema gore navedenoj europskoj normi *EN 197 – 1* definirani su i klasificirani cementi opće namjene. Cementi opće namjene podijeljeni su u pet glavnih vrsta:

- *CEM I - portland-cement,*
- *CEM II - kompozitni portland-cement,*
- *CEM III - metalurški cement,*
- *CEM IV - pucolanski cement,*
- *CEM V - miješani cement.*

Sukladno *EN 197 – 1* definirani su i materijali koji se mogu koristiti kao dodaci portland-cementnom klinkeru, a to su: granulirana troska visokih peći, pucolani, leteći pepeo,

pečeni škriljevci, vapnenac, filtarska SiO_2 prašina, punila, gips kao regulator vezanja, te intenzifikatori mljevenja (do maksimalno 1 mas.% s obzirom na masu cementa). [2] Podjela cementa prema europskoj normi EN 197 – 1 prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Podjela cemenata prema EN 197-1

| Glavne vrste | Naziv | Oznaka |
|----------------|--|--|
| CEM I | Portland cement | CEM I |
| CEM II | Portland cement s dodatkom troske | CEM II/A-S CEM II/B-S |
| CEM II | Portland cement s dodatkom pucolana | CEM II/A-P CEM II/B-P CEM II/A-Q CEM II/B-Q |
| CEM II | Portland cement s dodatkom SiO_2 prašine | CEM II/A-D |
| CEM II | Portland cement s dodatkom letećeg pepela | CEM II/A-V CEM II/B-V CEM II/A-W CEM II/B-W |
| CEM II | Portland cement s dodatkom pečenog škriljevca | CEM II/A-T CEM II/B-T |
| CEM II | Portland cement s dodatkom vapnenca | CEM II/A-L CEM II/B-L CEM II/A-LL CEM II/B-LL |
| CEM II | Portland miješani cement (miješani dodatak) | CEM II/A-M CEM II/B-M |
| CEM III | Metalurški cement s 35-65 % troske Metalurški cement s 66-80 % troske Metalurški cement s 81-95 % troske | CEM III/A CEM III/B CEM III/C |
| CEM IV | Pucolanski cement s 11-35 % pucolana Pucolanski cement s 36-55 % pucolana | CEM IV/A CEM IV/B |
| CEM V | Miješani cement s 16-30% troske i 18-30% pucolana Miješani cement s 31-50% troske i 31-51 % pucolana | CEM V/A CEM V/B |

S – granulirana troska (zgura) visokih peći, **D** – elektrofilterski SiO_2 prah (silica fume), **P** – prirodni pucolan, **Q** – prirodni pucolan termički obrađen, **V** – leteći pepeo pucolanskih svojstava, **W** – leteći pepeo pucolanskih i hidrauličnih svojstava, **T** – škriljevac pečen na oko 800 °C, **LL** – vapnenac s najviše 0,20 % ugljika organskog porijekla, **L** – vapnenac s najviše 0,50 % ugljika organskog porijekla, **M** – mješavina dodataka **A** Dodatak 6-20%, **B** Dodatak 21-35%, **32,5**; **42,5**; **52,5** Razred čvrstoće normiran nakon 28 dana, **R** Visoka rana čvrstoća nakon 2 dana, **N** Obična rana čvrstoća nakon 2 dana

1.1.3. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside. Najznačajniji oksidi su oksidi kalcija, silicija, aluminijski i željezni dok su sporedni, odnosno oksidi koji su prisutni u malim količinama, oksidi magnezija, kalija, natrija, fosfora i titana. Popis kratica koje se uobičajeno koriste prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Karakteristične oznake koje se koriste u kemiji cementa [1]

| Oznaka | Empirijska formula | Oznaka | Empirijska formula |
|-----------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|
| C | CaO | M | MgO |
| S | SiO ₂ | K | K ₂ O |
| A | Al ₂ O ₃ | N | Na ₂ O |
| F | Fe ₂ O ₃ | P | P ₂ O ₅ |
| H | H ₂ O | T | TiO ₂ |
| \bar{S} | SO ₃ | \bar{C} | CO ₂ |

U kemiji cementa bitno je naglasiti da se minerali klinkera označavaju dosta složenijim formulama nego su to oznake samih oksida. Upravo zbog toga koriste se skraćene oznake glavnih minerala klinkera portland cementa kao i pripadajućih hidratacijskih produkata. Popis kratica prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Oznake glavnih minerala klinkera portland cementa, te karakteristični glavni hidratacijski produkti

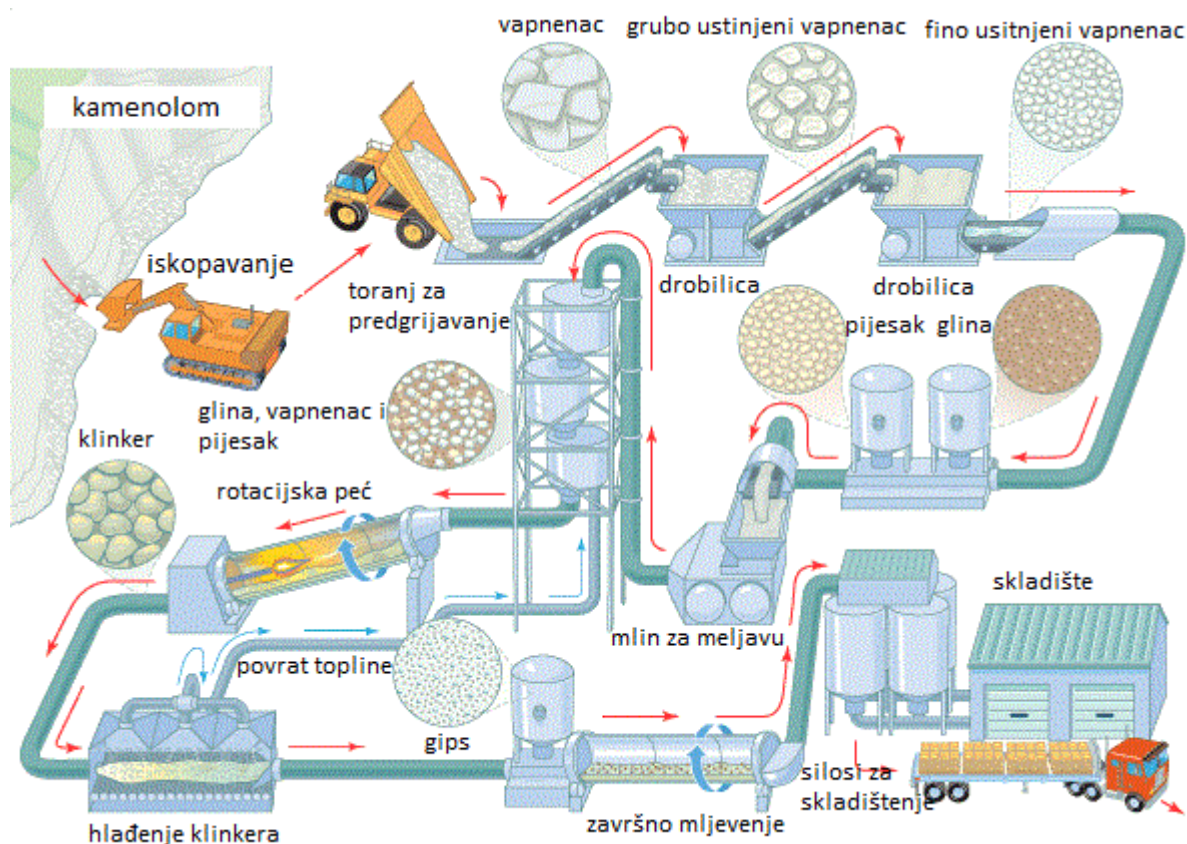
| Skraćena | Empirijska formula | Naziv |
|---|---|--|
| C₃S | 3CaO·SiO ₂ | trikalcijev silikat, <i>alit</i> , (Ca ₃ SiO ₅) |
| C₂S | 2CaO·SiO ₂ | dikalcijev silikat, <i>belit</i> , (Ca ₂ SiO ₄) |
| C₃A | 3CaO·Al ₂ O ₃ | trikalcijev aluminat, (Ca ₃ Al ₂ O ₆) |
| C₄AF | 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ | tetrakalcijev aluminat ferit, (Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀) |
| | | |
| C\bar{S}H₂ | CaO·SO ₃ ·2H ₂ O | kalcijev sulfat dihidrat, (CaSO ₄ ·2H ₂ O) |
| C\bar{S}H_{0,5} | CaO·SO ₃ ·1/2H ₂ O | kalcijev sulfat poluhidrat, (CaSO ₄ ·1/2H ₂ O) |
| C\bar{C} | CaO·CO ₂ | kalcijev karbonat, (CaCO ₃) |
| C-S-H | | kalcijev silikat hidrat promjenjiva sastava |
| Aft | | tetrakalcijev aluminat ferit trisulfat hidrat |
| AFm | | tetrakalcijev aluminat ferit monosulfat hidrat |

1.2. SILIKATNI ILI PORTLAND CEMENT

Silikatni ili portland cement je najvažnija vrsta cementa koja se proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. [2] Prema američkoj normi *ASTM C 150 – 94* "Portlandski cement je hidraulični cement proizveden mljevenjem u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan u toku meljave".

1.2.1. Proizvodnja Portland cementa

Portland cement je prvi put proizveden još u 19. stoljeću. Zbog svojih svojstava, koja su bila slična kamenu iz Portlanda (mjesto u Engleskoj s poznatim kamenolomom), dobio je ime „Portland“. Danas proizvodnja portland cementa (slika 1) predstavlja složen tehnološki proces gdje polazni materijali (sirovine) bitno izmjene svoj sastav i svojstva (tablica 4) transformirajući se u portland cementni (PC) klinker. Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, koja pokazuje približni sastav od oko 75% kalcijeva karbonata i oko 25% gline.



Slika 1. Shema proizvodnje portlandskog cementa [3]

Portland cementni klinker se dobiva pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO , SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3 , dok se kao prateći sastojci javljaju MgO , K_2O , Na_2O , FeO i SO_3 . Termička obrada se provodi pri temperaturi sinteriranja $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ nakon čega slijedi hlađenje i uklanjanje slobodnog vapna CaO_{sl} . Zatim se PC klinker melje zajedno sa 2-5 mas.% prirodnog gipsa ili sadre $CaSO_4 \cdot xH_2O$, što tek tada predstavlja konačan proizvod, odnosno silikatni ili portland cement. [2]

Tablica 4. Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera [2]

| Sastojak | w, (mas.%) | Sastojak | w, (mas.%) |
|------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| SiO₂ | 16-26 | CaO | 58-67 |
| Al₂O₃ | 4-8 | MgO | 1-5 |
| Fe₂O₃ | 2-5 | Na ₂ O + K ₂ O | 0-1 |
| Mn₂O₃ | 0-3 | SO ₃ | 0,1-2,5 |
| TiO₂ | 0-0,5 | P ₂ O ₅ | 0-1,5 |
| Gubitak žarenjem | 0-0,5 | | |

1.2.2. Sirovina za proizvodnju portland cementa

Kao što je navedeno, sirovine za proizvodnju silikatnog ili portlandskog cementa su, u osnovi, karbonatna i glinena komponenta, kojima se osiguravaju CaO , Al_2O_3 i SiO_2 , te Fe_2O_3 . Da bi se zadovoljili uvjeti nastanka cementnog klinkera željenog sastava, koriste se cementni moduli kao orijentir za kvalitetu sirovine. Cementni moduli definirani su međusobnim odnosima pojedinih oksida u sirovini, a ako su ti odnosi u traženim iznosima, sirovina zadovoljava uvjete za dobivanje cementnog klinkera određene kakvoće. [2]

Hidraulični modul (HM) prikazuje omjer masenog udjela oksida kalcija prema sumi masenih udjela oksida silicija, aluminijsa i željeza. Određen je izrazom:

$$HM = \frac{CaO \%}{SiO_2 \% + Al_2O_3 \% + Fe_2O_3 \%} \quad (1)$$

Optimalne vrijednosti nalaze se u granicama od 1,7 do 2,3 . Cementi koji imaju nisku vrijednost HM ($HM < 1,7$) pokazuju najčešće niske čvrstoće, dok cementi s višim vrijednostima HM ($HM > 2,4$) najčešće pokazuju nepostojan volumen. S porastom HM raste i potreba za energijom pri pečenju sirovine a dobiveni cementi pokazuju i veće rane čvrstoće te povećanu toplinu hidratacije. [2]

Silikatni modul (SM) prikazuje omjer masenog udjela oksida silicija prema sumi masenih udjela oksida aluminijsa i željeza.

$$SM = \frac{SiO_2 \%}{Al_2O_3 \% + Fe_2O_3 \%} \quad (2)$$

Vrijednosti silikatnog modula, SM, kreću se u između 1,9 – 2,7. Optimalne vrijednosti su između 2,2 i 2,6, dok vrijednost SM ne bi smjela biti niža od 1,9. Kod visoke vrijednosti SM

pečenjem nastaje manje taline pa se pri tome umjesto C_3S više stvara C_2S , što utječe na sporije vezanje cementa i njegovo otvrdnjavanje. [2]

Aluminatni modul (AM) prikazuje omjer masenih udjela oksida aluminija i željeza. Određen je izrazom:

$$AM = \frac{Al_2O_3\%}{Fe_2O_3\%} \quad (3)$$

Optimalna vrijednost AM općenito se kreće između vrijednosti 1,5 do 2,5. Ako se oksidi aluminija i željeza nalaze u masenom omjeru koji odgovara njihovim molekularnim odnosima u klinkeru se može formirati feritna faza. Viša vrijednost AM uz istovremeno niski SM je karakteristika cementa s brzim vezanjem, kod kojih je potrebna veća količina dodatka gipsa da bi se reguliralo vezanje. [2]

Stupanj zasićenosti (SZ) ili standard vapna definira se izrazom:

$$SZ = \frac{CaO\%}{2.8 SiO_2\% + 1.18 Al_2O_3\% + 0.65 Fe_2O_3\%} * 100 \quad (4)$$

čija se vrijednost kreće između 66 – 100%. Ovaj izraz ukazuje na zasićenost vapnom mogućih spojeva cementnog klinkera, te izreagiranost vapna u reakcijskom sustavu. Ciljana vrijednost SZ je između 90-95% dok za cimente visoke aktivnosti iznosi i do 95-98%. [2]

1.2.3. Glavni ili osnovni minerali cementnog klinkera

U portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavna minerala klinkera i to: trikalcijev silikat (C_3S), dikalcijev silikat (C_2S), trikalcijev aluminat (C_3A) i tetrakalcijev aluminat-ferit (C_4AF) koji čine četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatnu te feritnu fazu. Karakterističan mineraloški sastav i udio pojedinih minerala klinkera u portland cementu prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Glavne mineralne komponente (i njihov udio) portland cementa [4]

| Komponenta | Skraćenica | Formula | Maseni udio, mas.% |
|-------------------------------------|------------|------------------------------------|--------------------|
| Trikalcijev silikat (alit) | C_3S | $3CaO \cdot SiO_2$ | 60-70 |
| Dikalcijev silikat (belit) | C_2S | $2CaO \cdot SiO_2$ | 10-20 |
| Trikalcijev aluminat | C_3A | $3CaO \cdot Al_2O_3$ | 5-10 |
| Tetrakalcijev aluminat ferit | C_4AF | $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | 3-8 |

1.2.3.1. Trikalcijev-silikat ($3CaO \cdot SiO_2$ ili C_3S), alit

Glavni mineral portlandskog klinkera je alit, odnosno C_3S s onečišćenjima. Njegov maseni udio iznosi preko 50%, te o njemu najviše ovisi čvrstoća cementa. Najodgovornije je za čvrstoću cementa na 7 i 28 dana. Čisti C_3S ima heksagonalnu strukturu, dok je struktura alita triklinska ili monoklinska, a koje će strukture biti ovisi o količini uklopljenog Al ili Mg . Tijekom hidratacije oslobađa oko 502 J/g topline te je stabilan pri temperaturama iznad 1250 °C dok se pri nižim temperaturama raspada na C_2S i CaO .

1.2.3.2. Dikalcijev-silikat ($2CaO \cdot SiO_2$ ili C_2S), belit

Belit je uglavnom β -modifikacija C_2S -a. Prilikom pečenja klinkera na temperaturi sinteriranja iznad 1420 °C nastaje $\alpha - C_2S$. Poznato je pet polimorfni oblika belita: α , α'_L , α'_H , β , i γ -modifikacija. Neke polimorfne modifikacije belita se stabiliziraju ugradnjom sporednih elemenata, a neki od njih imaju značajna hidraulična svojstva u normalnim uvjetima. Toplina hidratacije koju ostvaruje je niska i iznosi 251 J/g.

1.2.3.3. Trikalcijev-aluminat ($3CaO \cdot Al_2O_3$ ili C_3A), aluminatna faza

Čisti trikalcij-aluminat, C_3A , nema polimorfni modifikacija. U širokom temperaturnom području stabilan je samo u kubičnoj formi. U normalno hlađenom klinkeru C_3A se javlja u obliku finih zrnaca, dok se u sporo hlađenom klinkeru javlja u obliku velikih kristala koji su okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita (C_3S) i belita ($\beta - C_2S$). U prva 24 sata C_3A daje početnu čvrstoću cementu, a u reakciji s vodom oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Da bi se ta reakcija usporila dodaje se sadra ili gips te u reakciji sa sulfatima nastaje etringit, $C_6AS_3H_{32}$.

1.2.3.4. Tetra-kalcijev-aluminat-ferit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, ili C_4AF), alumo-feritna faza

Alumo-feritna faza podrazumijeva čvrstu ili krutu otopinu sastava $C_2A_xF_{1-x}$ u kojoj x može varirati od 0 do 0,7, odnosno to je čvrsta otopina $C_2F - C_2A$ sustava. Kristalizira uvijek rompski.

Alumo-feritna faza u klinkeru nakon ugradnje sporednih elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F , ali sastav može biti i drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje klinkera. Feritna faza ili C_4AF , se javlja kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera i nepravilnog je oblika. Kristalizira posljednja od

mineral klinkera, a tali se kod 1410 °C i u sebi otapa C_3A i C_2F . S vodom brzo reagira pri čemu oslobađa 419 J/g topline. [2]

1.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Hidratacija se može definirati kao proces do kojega dolazi kada se cement pomiješa s vodom. Tim procesom odvija se niz kemijskih reakcija između sastojaka cementnog klinkera odnosno samog cementa i vode.

U literaturi o hidrataciji cementa, postoje tri teorije koje pokušavaju objasniti taj fenomen među kojima je prva Le Chatelierova teorija, tzv. kristalizacijska teorija iz 1887. godine. Le Chatelier je proces hidratacije pripisao kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz prezasićene otopine, a čvrstoću je pripisao postojanju adhezijskih sila između kristala hidratiziranih cementnih faza. Drugu teoriju uvodi Michaelis oko 1892. – 1900. kada iznosi hipotezu o postojanju koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Prema njegovoj teoriji očvršćavanje nastaje kao posljedica sušenja mekog i vlažnog gela, jer se povlači voda djelovanjem još neizregiranih tvari. Treću teoriju potpisuje Bajkow 1930. kada objavljuje koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije. Prema toj teoriji, sve se tvari iz zasićenih otopina mogu pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Hidratacija se odvija kroz nekoliko faza, od kvašenja preko stvaranja intermedijera, zatim preko gela do konačnog stanja te se tako povezuju kristalizacijska i koloidna teorija. [2]

1.3.1. Hidratacija glavnih konstituenata portland cementa, minerala klinkera

Da bi se razumjela fizikalna i mehanička svojstva cementa, kao i utjecaj aditiva, potrebno je poznavati proces hidratacije glavnih konstituenata portland cementa i karakteristike cementne paste. Sam proces hidratacije je jako složen proces iz čega proizlazi zaključak o složenosti i samog sustava u kojem se hidratacija odvija. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je definirati pojedine faze procesa. Upravo zbog te složenosti procesa hidratacije, hidratacija se pojednostavljeno prikazuje preko hidratacije pojedinih konstituenata.

1.3.1.1. Hidratacija alita, C_3S

Trikalcijev silikat (alit), glavni je sastojak svih vrsta portland cementa. Njegov udio najčešće prelazi 50%, a zajedno s belitom čini oko 75-80% aktivne mineralne komponente u

portland cementu. Najreaktivniji je kalcijev silikat, što je posljedica različite strukture tog spoja u odnosu na strukture drugih silikata.

Strukturna formula C_3S -a bi se trebala pisati kao $Ca_3O(SiO_4)$, što nam pokazuje da kristali C_3S -a uz ione kalcija i silikatne tetraedarske grupe sadrže i ione kisika, a to nije karakteristično ni za jednu drugu strukturu kalcijeva silikata. [1] Upravo ta činjenica pokazuje zašto je alit reaktivniji prema vodi od drugih silikata.

Hidratacija C_3S prikazuje se jednadžbom:



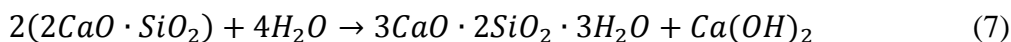
ili jednostavnije:



To je egzoterman proces, u kojem se oslobađa $Ca(OH)_2$, znan kao portlandit (CH), te nastaje slabo kristalični produkt koji je predstavljen kao $C_3S_2H_3$, a u kemiji cementa se naziva $C-S-H$ produktom., $C-S-H$ je glavni nositelj razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu poslije 7 i 28 dana. [5]

1.3.1.2. Hidratacija belita, C_2S

Dikalcijski silikat (belit), C_2S , hidratizira prema jednadžbi:



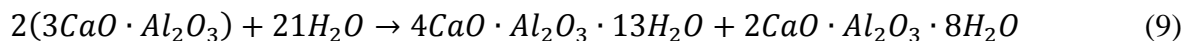
ili jednostavnije:



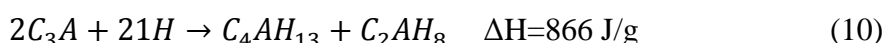
Reakcija je egzotermna, ali manje nego hidratacija C_3S . Produkti reakcije su isti kao produkti reakcije u sustavu C_3S -voda, samo što reakcija između C_2S i vode ide 10 do 30 puta sporije, prije nego reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Ako usporedimo količinu nastalog CH (kalcijev hidroksid) kod hidratacije belita i kod hidratacije alita, vidi se da je količina nastalog CH znatno veća kod hidratacije alita, dok je među produktima hidratacije C_2S razmjerno veći udio $C-S-H$ produkta. Ti odnosi su jako bitni za svojstva očvrstlog cementa. [5] Toplina hidratacije koja se razvija kod belita je znatno niža od topline hidratacije razvijene kod alita. Nakon 28 dana hidratacije belit postaje glavni nositelj razvoja čvrstoće.

1.3.1.3. Hidratacija C_3A , aluminat

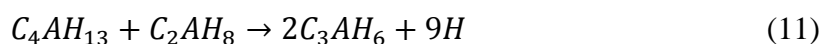
Trikalcijev aluminat (aluminatna faza), C_3A , najaktivniji je mineral klinkera, te je njegova hidratacija jako važan korak u procesu hidratacije cementa. Ima veliki utjecaj na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježega i rano očvršćivanje cementnog kompozita. [5] Hidratacija čiste aluminatne faze, može se opisati jednadžbom:



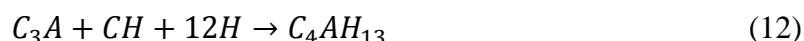
ili jednostavnije:



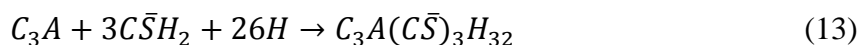
Nastali hidrati kristaliziraju u obliku tankih heksagonskih pločica, a zbog visoke toplote hidratacije raste temperatura te heksagonski hidrati prelaze u kubične hidrate:



U prisutnosti vapna (CH), reakcija se odvija prema jednadžbi:



Uz prisutnost gipsa ($C\bar{S}H_2$), nastali C_4AH_{13} daje etringit, $C_3A(C\bar{S})_3H_{32}$:



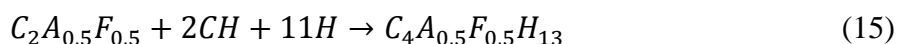
Nastali etringit je netopljiv u otopini $C\bar{S}H_2$ i taloži se na površini C_3S zrna, što stvara prepreku brzom hidrataciji. Difuzija kroz nastali etringitni sloj kontrolira brzinu hidratacije. Kada se gips utroši, etringit reagira sa nastalim C_4AH_{13} i nastaje monosulfat aluminat hidrat $C_4A\bar{S}H_{12}$, prema jednadžbi:



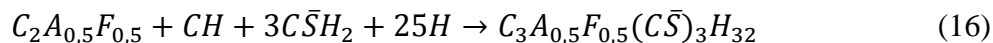
C_3A koji je preostao dalje hidratizira i stvara C_4AH_{13} tako da je konačni produkt hidratacije čvrsta otopina $C_4A\bar{S}H_{12}$ i C_4AH_{13} . [1]

1.3.1.4. Hidratacija C_4AF

Aluminat ferit, C_4AF , najmanje je istraživana komponenta cementnog klinkera. U prisutnosti CH , hidratacijom C_4AF nastaje željezom (III) djelomično supstituirana faza C_4AH_{13} prema jednadžbi:

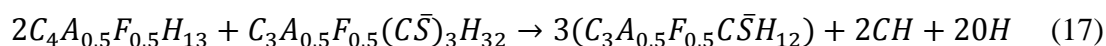


U prisutnosti kalcijeva hidroksida (CH), i gipsa, $C\bar{S}H_2$, hidratacijom feritne faze nastaje etringitna faza prema jednadžbi:



Aft – faza

Kada se sav gips utroši, tada $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s etringitnom fazom, *Aft*, i prelazi u monosulfatni hidrat ili *AFm* fazu prema jednadžbi:



Aft – faza

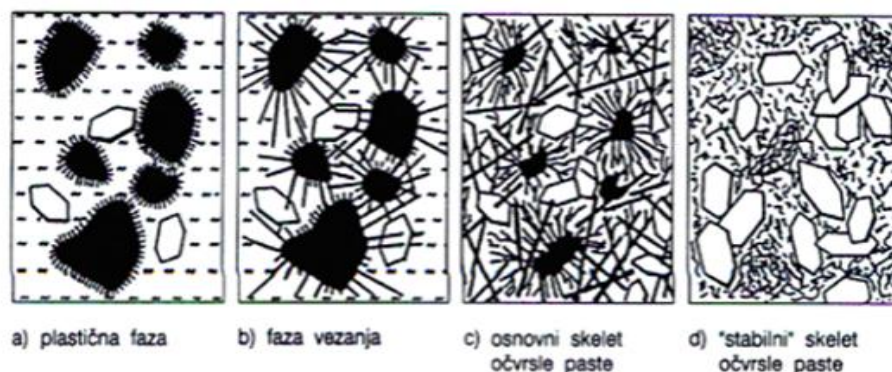
AFm – faza

Feritna faza utječe na čvrstoću podjednako u svim periodima te njezin utjecaj na brzinu razvoja čvrstoće nije primjetan. [1]

1.3.2. Hidratacija portland cementa

Reakcije prikazane jednadžbama u prethodnom dijelu, su reakcije hidratacije pojedinačnih minerala portlandskog klinkera. Ipak, hidratacijski procesi u realnom sustavu cement-voda su dosta složeniji jer je prisutan velik broj anhidrida, čvrstih hidratiziranih spojeva i vode, koja je bogata različitim ionima. Tijekom procesa hidratacije mješavina anhidrida portland cementa i vode se zgušnjava sve do konačnog skrućivanja. Povećanjem gustoće smanjenjuje se poroznost, dok povećanje čvrstoće vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku sve dok se ne potroše reaktanti ili nestane slobodnog prostora za nastajanje produkata hidratacije. [2]

U kemijskom smislu, hidratacija portland cementa je složen proces otapanja i taloženja u kojem se različite reakcije hidratacije odvijaju istovremeno i pri tome utječu jedna na drugu. Napredovanje procesa hidratacije prati se mjerenjem promjena u kemijskom sastavu, entalpije, brzine prolaza ultrazvuka, promjene volumena i promjene konzistencije te čvrstoće paste. Ne postoji jednostavna ovisnost između brzine hidratacije portland cementa i pojedinog svojstva u ovisnosti o trajanju reakcije pa se za pojedine periode reakcije često odabiru različiti parametri kako bi hidratacija jednoznačno uvjetovala njihovu promjenu.



Slika 2. Hidratacija portland cementa [5]

1.4. KINETIKA HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA

Kinetika hidratacije cementa podrazumijeva sve reakcijske promjene koje se odvijaju između cementa i vode tijekom hidratacijskog procesa. Reakcije su dugotrajne, pa je nužno poznavati svojstva cementnog kamena u svakoj fazi od početka pa do kraja reakcije hidratacije. Najvažniji period hidratacije u kojem reakcijski sustav cement-voda prelazi iz početnog stanja suspenzije u stanje očvrsljelog cementnog kamena je period rane hidratacije. U tom periodu događa se većina promjena koje su ključne za konačna svojstva očvrsljelog cementnog kompozita. Da bi dobili proizvod željene kvalitete od velike važnosti je poznavanje kinetike procesa hidratacije. [1]

1.4.1. Kinetička analiza procesa hidratacije

Kinetička analiza se temelji na određivanju stupnja hidratacije, α , u funkciji vremena, t . Prikazuje se krivuljom $\alpha = f(t)$ na kojoj se jasno uočavaju periodi ubrzanja i usporavanja reakcije hidratacije u vremenu. Temelj za eksperimentalno određivanje $\alpha - t$ ovisnosti je veličina koja se tijekom hidratacije mijenja i koju je moguće izmjeriti, kao što je: oslobođena toplina hidratacije, udio nastalog CH ili ukupna kemijski vezana voda u nastalim produktima hidratacije.

Glavna svrha kinetičke analize je ustvrditi najvjerojatniji smjer reakcija odnosno odrediti mehanizam reakcije, što se ostvaruje pomoću matematičkih modela koji nisu originalno razvijeni za hidratacijski sustav cement-voda nego su preuzeti iz kinetičkih studija odvijanja reakcija u čvrstom stanju. [6] Najčešći su:

- *nukleacija i rast produkata reakcije, NR*
- *reakcije na granici faza, I*

- *difuzija kroz čvrstu fazu, D.*

Prema Bezjaku i Jeleniću model kinetike hidratacije cementa odvija se preko tri temeljna mehanizma kontrole brzine reakcije hidratacije anhidridnih čestica cementa, dok je ukupna brzina reakcija hidratacije određena najsporijim procesom. [7]

1.4.1.1. Nukleacija i rast produkta

Brzinu reakcije hidratacije u početnom stadiju određuje proces nukleacije i rasta produkta (NR), koji slijedi Avrami-Erofeevu kinetičku jednadžbu, prikazanu u integralnom obliku kao:

$$[-\ln(1 - a)]^{\frac{1}{n}} = k_{NR} \cdot t \quad (18)$$

odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku, kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \cdot k_{NR}^n \cdot t^{n-1} \cdot e^{-(k_{NR} \cdot t)^n} \quad (19)$$

gdje je:

α – stupanj hidratacije

k_{NR} – konstanta nukleacije i rasta, h^{-1}

t – vrijeme hidratacije, h

N – parameter geometrijskog rasta kristala.

Vrijednost eksponenta n opisuje geometriju rasta kristala i ona je uobičajeno u rasponu od 1 do 3. [6]

1.4.1.2. Reakcije na granici faza

U drugom stupnju hidratacije dolazi do ubrzanja reakcije te je ukupna brzina određena reakcijama na granici faza, prema kinetičkoj jednadžbi (integralni oblik) kao:

$$1 - (1 - a)^{\frac{1}{3}} = k_I \cdot t \quad (20)$$

odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku, kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3 \cdot k_I \cdot (1 - k_I \cdot t)^2 \quad (21)$$

gdje je k_I – konstanta interakcije na granici faza, $\mu m h^{-1}$. [1]

1.4.1.3. Difuzija kroz čvrstu fazu

U trećem stupnju hidratacije, kada se proces usporava zbog difuzije kroz sloj produkta oko čestice, ukupnu brzinu hidratacije određuje proces difuzije opisan (integralni oblik) jednačbom:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k_D \cdot t \quad (22)$$

odnosno u kinetičkom, diferencijalnom obliku, jednačbom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \cdot k_D \cdot \frac{\left[1 - (k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}}\right]^2}{(k_D \cdot t)^{\frac{1}{2}}} \quad (23)$$

gdje je k_D – konstanta difuzije, $\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}$.

Deriviranjem ovih integralnih α - t funkcija (jednačbe (18), (20) i (22)) dobivaju se diferencijalni kinetički oblici jednačbi (jednačbe (19), (21) i (23)), za koje integralne funkcije α - t predstavljaju parcijalna rješenja. Diferencijalnim jednačbama se opisuje promjena brzine hidratacije za svaki pojedinačni proces u određenom vremenskom intervalu. Prema modelu NR→ I→ D početni proces koji određuje ukupnu brzinu hidratacije je proces nukleacije i rasta koji traje sve dok drugi proces ne postane kontrolirajući proces brzine hidratacije. Poslije njega slijedi proces interakcije na granici faza te je vrijeme prijelaza iz jednog u drugi proces označeno kao $t_{\text{NR-I}}$. Nakon njega slijedi proces difuzije pa je vrijeme prijelaza prikazano kao $t_{\text{I-D}}$. Vremena prijelaza definira uvjet jednakosti brzina dva slijedna procesa, kako je prikazano jednačbama (24) i (25):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{NR}} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{I}} \quad (24)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{I}} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{D}} \quad (25)$$

Ovaj model je pojednostavljen te ne uzima u obzir sve parametre koji djeluju na hidrataciju cementa. [6]

1.5. FIZIKALNO KEMIJSKA SVOJSTVA PORTLAND CEMENTA

Portland cement je fini zelenkasto sivi prah kojeg karakterizira higroskopnost, što znači da polako upija vlagu iz zraka te tako gubi na čvrstoći. Kvaliteta svakog, a tako i portland cementa, u praksi se definira njegovim fizikalno-kemijskim i mehaničkim svojstvima.

1.5.1. Vezanje i stvrdnjavanje cementa

Vezanje je posljedica kemijskih reakcija između cementnih sastojaka i vode, pri čemu cementna pasta prelazi u očvrslu materijal koji se naziva cementni kamen. U procesu vezanja dolazi do međusobnog isprepletanja produkata hidratacije. Vremenom vezanja naziva se vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu pa do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja pri temperaturi okoliša 20 ± 2 °C i relativne vlažnosti zraka od najmanje 50%. Kod vremena vezanja razlikujemo početak vezanja i kraj vezanja, te su ta dva parametra, koja se mjere standardnom metodologijom, osnovne karakteristike svakog cementa.

1.5.2. Toplina hidratacije

Toplina hidratacije je toplina koja se oslobađa prilikom vezanja i očvršćivanja cementa. S obzirom da se toplina oslobađa, proces je definiran kao egzoterman. Ovisi o kemijskom sastavu cementa, ali i o fizičkim osobinama kao što su: odnos kristalne i amorfne faze, temperatura, specifična površina i granulometrijski sastav. Najčešće metode kojima se određuje toplina hidratacije su kalorimetrijske metode. Većina topline oslobađa se u prva 24 sata pa do 3 dana od početka hidratacije. Cementi koji imaju veći udio C_3S i C_3A pridonose brže i više toplini hidratacije, dok mineralni dodaci (troska visoke peći, leteći pepeo) mogu smanjiti razvoj i količinu topline hidratacije. [1]

1.5.3. Finoća mliva

Reakcije cementa s vodom i njegovo stvrdnjavanje ovise o površini cementnih čestica. Što je površina čestica veća odnosno što je veća finoća mliva to će on biti aktivniji i reakcija s vodom intenzivnija. [2] Prema tome povećanje finoće mliva povećava hidraulička svojstva. Prirast čvrstoće zbog finoće očituje se u ranijim razdobljima hidratacije pošto je tada presudna površinska reakcija.

1.5.4. Poroznost

Za čvrstoću cementne paste najvažniji parametar je vodocementni (V/C) omjer, jer njegov iznos određuje ukupnu poroznost. U početku je određeni volumen zaposjednut vodom, te se s vremenom ispunjava produktima hidratacije. Prema tome, očito je da će se veća čvrstoća postići smanjenjem vodocementnog omjera. [1] Smanjenjem vodocementnog omjera ukupna poroznost se smanjuje. Pri većim vodocementnim omjerima, prisutne su makro pore

kroz koje tekućine mogu prodirati unutar cementnog kamena, stoga kapilarnu poroznost treba svesti na minimum kako bi cementni kompozit bio otporniji na djelovanje različitih agensa.

1.5.5. Stalnost zapremine

Cement može mjenjati svoju zapreminu zbog različitih uzroka. Ipak, dvije su glavne vrste čimbenika:

- vanjski, tj. mehanički – ovisе o kemijskoj prirodi cementa
- zbog kemijskih sastojaka cementa – slobodni CaO i MgO , C_3A , $CaSO_4$, itd.

Prilikom hlađenja cementnog klinkera, ako hlađenje nije niti prebrzo niti presporo, klinker se nalazi na prijelazu između kristalne i amorfne faze, ali ako su CaO , MgO i drugi spojevi u kristalnom stanju oni lako reagiraju s vodom, pri čemu dolazi do intenzivne hidratacije i promjene volumena. Stalnost volumena ispituje se metodom Le Chatelierova prstena.

1.5.6. Gustoća cementa

Gustoća cementa je masa jedinice volumena, a izražava se u g/cm^3 . Kod cementa služi kao uvid u stupanj pečenja klinkera jer višim stupnjem pečenja klinkera raste gustoća cementa.

1.5.7. Slobodno vapno

Slobodno vapno se u cementu može pojaviti uslijed neispravno pripremljene sirovinske smjese ili zbog nedovoljno visoke temperature pečenja klinkera što može dovesti do tzv. vapnenog bujanja.

1.5.8. Veličina čestica

Veličina čestica određuje se metodama granulometrijske analize. Prema znanstvenim ispitivanjima, uz jednaku specifičnu površinu, čvrstoća raste sa smanjenjem granulometrijske raspodjele i to je posebno izraženo u periodu do 28 dana. Mnoga svojstva ovisе o veličini čestica, a neka od njih su: brzina otapanja veziva, sposobnost adsorpcije, brzina vezanja, vodonepropusnost, otpornost na mraz, čvrstoća i drugi.

1.5.9. Specifična površina

Specifična površina je površina jedinične mase. Pomoću nje se prate procesi hidratacije, te se kontroliraju mnogi tehnološki procesi. Određuje se direktnim i indirektnim metodama, a

najčešće Blaine-ovim permeabilimetrom, a njena vrijednost kod cementa kreće se između 2000 i 4500 cm²/g.

1.5.10. Mehanička čvrstoća

Upotreba portlandskog cementa kao građevnog materijala u mnogočemu ovisi o čvrstoći koju postiže nakon stvrdnjavanja. Čvrstoća cementa se ispituje na savijanje (tzv. savojna čvrstoća) i na tlak (tlačna čvrstoća). Metode ispitivanja fizikalnih i fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava cementa opisane su normom *HRN EN 196: 2005*; Metode ispitivanja cementa. [1]

1.6. MINERALNI DODACI PORTLAND CEMENTU

Mineralni dodaci modificiraju fizikalna i kemijska svojstva pripremljenih mortova/betona. Definiraju se kao fino zrnati, dispergirani materijali koji se mogu dodavati u beton u relativno velikim udjelima s obzirom na masu cementa. Dijele se na prirodne (pucolani, vulkanski pepeli) i industrijske (leteći pepeli, troska visokih peći, filtarska SiO₂ prašina (engl. *silica fume*), pepeo rižinih ljuski, itd). Klasificiraju se u pet grupa s obzirom na tip kemijskih reakcija u kojima sudjeluju tijekom hidratacije cementa:

- 1. grupa – dodaci koji posjeduju potencijalno cementirajuće svojstvo za koje je potreban aktivator (npr. sulfat). U tu grupu spadaju brzo ohlađene troske visokih peći.
- 2. grupa – dodaci koji posjeduju djelomično cementirajuće svojstvo, ali i pucolansko svojstvo. To su leteći pepeli s visokim sadržajem CaO > 10 mas.%
- 3. grupa – dodaci sa visokom pucolanskom aktivnošću. U tu se grupu ubrajaju filtarska SiO₂ prašina iz proizvodnje ferosilicija ili čistog silicija i pepeo rižinih ljuski.
- 4. grupa – dodaci klasificirani kao normalni pucolani.
- 5. grupa – različiti mineralni dodaci, primjerice polagano ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski ili pepeli iz termoelektrana. [1]

1.6.1. Pucolani

Pucolani su materijali koji sadrže SiO₂ ili SiO₂ i Al₂O₃. Sami po sebi nemaju vezivna svojstva, ali u fino disperznoj formi i uz dodatak vode reagiraju s Ca(OH)₂ stvarajući spojeve s vezivnim i hidrauličnim svojstvima. Imaju nižu reaktivnost od portland cementa jer

pucolanska reakcija vezanja započinje tek nakon nekoliko dana, tjedana ili mjeseci, dok kod portland cementa vezanje započinje za manje od jedan sat. [2]

Dijele se na prirodne i umjetne pucolane. Prirodni pucolani nastaju tijekom prirodnih procesa i to su: vulkanski pepeo, tufovi i sedimentne kremene stijene. Umjetni pucolani nastaju u industrijskim procesima tijekom elektrotermijskog tretiranja ili preradom nekih supstanci iz prirode, a to su: pečene gline i škriljevci, leteći pepeo iz postrojenja koja se lože ugljenom, filtarska SiO_2 prašina iz proizvodnje ferosilicija (silica fume).

1.6.2. Leteći pepeli

Leteći pepeli nastaju kao nusprodukt u termoelektranama koje imaju pogon na ugljen. Prema definiciji američke normne specifikacije *ASTM C 618*, leteći su pepeli ostaci nakon spaljivanja mljevenog ugljena, što znači da se ne može svaki pepeo izjednačiti s letećim pepelom. [8] U tim termoelektranama, nakon sagorijevanja mineralna onečišćenja iz ugljena zaostaju kao nesagoreni ostatak, koji se solidificira u području niže temperature i poprima oblik sferičnih čestica. Dio se mineralnog ostatka aglomerira kao pepeo donjeg ložišta, a veći dio bude povučen sagorijevnim plinovima te se naziva "letećim pepelom".

1.6.3. Troska visoke peći

Troska visoke peći nemetalna je tvar, koja nastaje kao sporedni proizvod pri proizvodnji sirovog željeza u visokoj peći. Vrsta troske visokih peći ovisi o:

- kemijskom sastavu sirovine za proizvodnju sirovog željeza
- vrsti sirovog željeza
- postupku hlađenja troske nakon ispuštanja iz visoke peći.

1.6.3.1. Nastajanje troske visoke peći i njezin sastav

Pri taljenju željezne rude u visokoj peći, dodaje se, osim koksa i vapnenac radi neutralizacije kiselih sastojaka rude. Tijekom zagrijavanja peći, dolazi do nastanka spojeva vapna sa sastojcima jalovine i pepela koksa, koji kao lakši plivaju na rastaljenom željezu i povremeno se ispuštaju iz peći kao troska. Prema kemijskom sastavu troska se može podijeliti na lužnatu i kiselu. Kisela troska se dobiva proizvodnjom bijelog sirovog željeza dok se lužnata troska dobiva proizvodnjom sivog sirovog željeza.

Zbog svog sastava lužnata troska se može miješati portlandskim klinkerom u različitim omjerima, a da ipak dobiveni cement ima svojstva čistog portland cementa te da je po

standardima s njim potpuno izjednačen. Osim dobrih mehaničkih svojstava troska poboljšava i otpornost prema djelovanju morske vode. Svojstva troske ovise o brzini hlađenja. Razlikuju se sporo i brzo hlađene troske. Sporo hlađene troske su potpuno kristalizirane i nemaju latentnu moć hidrauličnog očvršćavanja, dok su brzo hlađene troske granulirane te imaju veliku moć očvršćavanja. Troska visoke peći pretežito se granulira, tzv. mokrim postupkom granulacije s velikom količinom vode. [1]

Hidraulična svojstva troske ovise o njezinu kemijskom sastavu, stupnju amorfnosti i temperaturnoj prošlosti. Da bi troska visoke peći bila dobra sirovina za proizvodnju cementa potreban je određeni kemijski sastav kao i odgovarajuće fizičke osobine, pa tako primjerice za izradu portland cementa može poslužiti samo troska s indeksom lužnatosti 0,9-1,1, a taj je indeks određen omjerom $CaO + MgO / SiO_2 + Al_2O_3$.

1.7. ADITIVI U PRIPRAVI CEMENTNIH KOMPOZITA

Tvari koje se dodaju cementnim kompozitima, te čije dodavanje modificira njihova svojstva nazivaju se aditivima. Dodaju se u određenim postocima u odnosu na ukupnu masu cementa u mješavini. Dijele se na:

- *ubrzivače*
- *usporivače*
- *superplastifikatore*
- *plastifikatore*
- *aerante*
- *antifrizze*

Ubrzivači: odlikuju se ubrzavanjem formiranja hidratacijskih produkata te redukcijom vremena vezanja cementa. Dijele se na kloridne i bezkloridne ubrzivače. U kloridne spadaju $CaCl_2$, $AlCl_3$ i $NaCl$, među kojima je najčešće korišten $CaCl_2$ te se dodaje u omjeru od 2-4 mas.% cementa. Među bezkloridne spadaju anorganski i organski spojevi kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, nitriti i još neki spojevi. [9]

Usporivači: dodaci koji imaju za cilj usporiti brzinu vezanja cementa. Prema europskoj normi "usporivači su dodaci koji određenoj mješavini produžuju vrijeme prelaska iz plastičnog u očvršlo stanje." Prema tome, oni odgađaju reakcije hidratacije te se mogu koristiti pri visokim temperaturama.

Superplastifikatori: dodaci koji omogućuju veliko smanjenje količine vode u određenoj mješavini, a da se pritom ne promijeni njezina obradljivost ili omogućavaju veliko poboljšanje obradljivosti, a da sadržaj vode ostane isti.

Prema kemijskom sastavu dijele se na:

- *sulfonirane melamin – formaldehidne kondenzate (SMF)*
- *sulfonirane naftalen – formaldehidne kondenzate (SNF)*
- *modificirane lignosulfonate (MLS)*
- *ostale tipove (npr. esteri sulfonskih kiselina)*

Plastifikatori: dodaci koji omogućuju smanjenje vode koja je potrebna za pripremu mješavine zadane obradljivosti. Djeluju tako da smanjuju površinsku napetost između vode i čestica cementa što omogućuje brže kvašenje i potpunu hidrataciju. Prema utjecaju na stupanj hidratacije cementa dijele se na :

- *normalni plastifikatori (NP), koji ne mijenjaju bitno stupanj hidratacije*
- *plastifikatori-ubrziivači (PA), koji povećavaju stupanj hidratacije*
- *plastifikatori-usporivači (PR), koji smanjuju stupanj hidratacije u fazi rane hidratacije.*

Aeranti: tvari koje smanjuju površinsku napetost između čestica cementa i vode. Njihova glavna uloga je u tome da djeluju kao sredstvo za pjenjenje pri čemu nastaju mali mjehurići koji onemogućuju ulazak vode u cementni kompozit. Na taj način utječu na trajnost kompozita. Dijele se u nekoliko skupina:

- *solii aktivnih smola*
- *sintetski deterdženti*
- *solii sulfoniranog lignina*
- *solii karbonskih kiselina*
- *solii dobivene od proteinskog materijala*
- *masne kiseline i njihove solii*
- *organske solii sulfoniranih ugljikovodika*

Antifrizi: dodaci koji se primjenjuju na izuzetno niskim temperaturama, ispod 0 °C. Dodaju se kako bi onemogućili smrzavanje hidratizirajućeg cementnog kompozita, a time se produžuje i njegova trajnost. Dijele se u dvije skupine:

- *antifrizni dodaci koji snižavaju ledište tekuće faze u kompozitu, primjerice NaNO₂ i urea.*

- *antifrizni dodaci koji ubrzavaju proces vezanja i očvršćivanja cementa, te imaju dobro antifrizno svojstvo, primjerice NaCl, CaCl₂, NaNO₂.*
[10]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA

Uzorci su pripremljeni u tvornici cementa sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu. Pripremljena su 4 uzoraka Portland cementa (CEM I 42,5 R) s i bez dodatka aditiva za meljavu te 1 uzorak Portland cementa (CEM II 42,5 N). Uzorci cementa su pripremljeni u poluindustrijskom horizontalnom mlinu s čeličnim kuglama (slika 3). [11]



Slika 3. Prikaz poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [11]

2.1.1. Poluindustrijski horizontalni mlin i priprava uzoraka cementa

Uzorci su mljeveni u poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli (slika 4). Kapacitet mlina iznosi 6 kg materijala. Broj okretaja mlina u pripremi uzoraka bio je 50 okr./min.



Slika 4. Punjenje poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [11]

Portland cement tipa **CEM I 42,5 R** pripremlja se isključivo meljavom klinkera, gipsa i aditiva za meljavu bez drugih dodataka. Udio klinkera u pojedinim uzorcima kreće se u rasponu od 95-98 mas.% s dodatkom gipsa u rasponu od 2-5 mas.% i različitim udjelom aditiva za meljavu HEA 213 HEA2® kao proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. u iznosu od

0,032 mas.% na masu cementa. Masa pojedine šarže uzorka (klinker+gips) koju mlin može efikasno samljeti iznosi svega 6 kg. Kemijske i fizikalne osobine cementa prikazane su u tablici 6.

Industrijski portland cement, tip **CEM II B-S 42,5 N**, proizveden je na istovjetan način kao i CEM I 42,5R s tom razlikom da je u smjesu klinkera i gipsa dodana i granulirana troska visoke peći u iznosu od 24 mas.% na masu cementa. Sirovinska smjesa je komponirana od industrijske šarže klinkera (4080 g), troske (1440 g), vapnenaca (180 g), gipsa (300 g) uz dodatak aditiva za meljavu trgovačkog naziva HEA 213 Grace kao proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. dodan u masenom iznosu od 0,032 mas.% na masu cementa. Proces meljave za oba tipa cementa je sproveden na poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli različitih veličina ukupne mase od 69,48 kg. Vrijeme meljave iznosilo je 68 minuta nakon čega je izmjerena vrijednost postignute specifične površine cementa po Blaine-u iznosila 3891 cm²/g.

Tablica 6. Kemijsko-fizikalna svojstva cementa, CEM I 42,5 R 1,9g HEA 213 Grace

| Kemijski sastav /mas.% | |
|--|------------|
| SiO ₂ | 20,60 |
| Al ₂ O ₃ | 5,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,04 |
| CaO | 65,45 |
| MgO | 2,05 |
| SO ₃ | 1,46 |
| Na ₂ O | 0,24 |
| K ₂ O | 1,10 |
| Total | 99,26 |
| C ₃ S | 66,78 |
| C ₂ S | 8,71 |
| C ₃ A | 8,50 |
| C ₄ AF | 9,25 |
| Gubitak žarenjem, % | 0,18 |
| Sadržaj vlage, % | |
| Fizikalne karakteristike cementa | |
| Specifična masa, kg/m ³ | 2,564 |
| Specifična površina, Blain, m ² /kg | 332,9 |
| Normalna konzistencija, % | 29 |
| Početak vezivanja | 2 h 20 min |
| Kraj vezivanja | 4 h 0 min |

2.2. TROSKA

Troska visoke peći iz proizvodnje željeza, dobivena naglim hlađenjem u vodi korištena je u pripravi cementnih pasta i mortova. Kemijski sastav troske, kao i specifična površina troske prikazana je u tablici 7. Granulirana troska visoke peći pripremljena je također meljavom na poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli različitih veličina ukupne mase od 69,48 kg u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d., Kaštel Sućurac. Vrijeme meljave iznosilo je 200 min.

Tablica 7. Kemijski sastav troske

| Sastav oksida (%) | Troska |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 38,95 |
| Al ₂ O ₃ | 9,79 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,68 |
| CaO | 39,83 |
| MgO | 4,60 |
| SO ₃ | 2,24 |
| Na ₂ O | 0,33 |
| K ₂ O | 0,86 |
| Gubitak žarenjem | 0,77 |
| Ukupno | 98,05 |
| Blain-e, cm ² /g | 3985,63 |

2.3. KVARCNI PIJESAK

U pripravi cementnog morta korišten je kvarcni pijesak njemačke proizvodnje, oznake CEM Normsand DIN EN 196-1, koji zadovoljava uvjete kakvoće normnog pijeska kao finog agregata za ispitivanje mehaničkih osobina cementa prema normi HRN EN 196-1.

2.4. SUPERPLASTIFIKATOR

Master Glenium ACE 430 je superplastifikator na bazi polikarboksiletera te se prema proizvođaču preporuča za primjenu u sustavima gdje je potrebno postići visoke vrijednosti ranih čvrstoća, a može se koristiti za bilo koju vrstu građevinskih proizvoda. [12] Dodavana je količina od 0,8% od ukupne mase cementa, s tim da preporučena količina iznosi 0,2-2,0%.

Kvantitativno je prenesen s vodom u posudu za miješanje. Nakon toga dodani su cement i troska, tim redoslijedom, nakon čega je uslijedilo miješanje smjese.

2.5. CEMENTNI MORTOVI

Cementni mort je pripremljen prema hrvatskoj normi HRN EN 196-1. Kao agregat korišten je normni kvarcni pijesak. Omjer agregat/vezivo u svim mješavinama je bio stalan i iznosio je 3:1. Količina potrebne vode za pripravu mortova ovisi o količini troske kao zamjenskog dodataka te udjelu superplastifikatora. Uzorci morta izrađeni su tako da imaju istu konzistenciju koja je mjerena na potresnom stolu uz razastiranje u granicama od 180-210 mm. Mortovi s dodatkom slovne oznake T u imenu morta kao i brojčanim iznosom iza te slovne oznake ukazuje na udio troske kao zamjenskog dodatka cementu u iznosima od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% T. Oznaka mortova je kako slijedi: PBT5S, PBT15S, PBT20S, PBT25S, PBT30S i PBT40S (tablica 8). Uzorak bez dodatka T je označen kao PB0 i PB0S. Pripremljeni mortovi, dimenzije 40x40x160 mm, njegovani su 24 sata u klima komori pri temperaturi od 20 °C i relativnoj vlažnosti (RH) većoj od 95%, a ostalo vrijeme do ispitivanja su njegovani u termostatoranoj vodi pri 20 °C.



Slika 5. Priprema cementnih mortova (konzistencija (gore lijevo), miješanje (gore desno) i njegovanje (dolje) mortova)

Tablica 8. Oznake uzoraka morta pripremljenih sa cementom CEM I 42,5 R (dodatak 1,9 g HEA 213) s zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 0-40 mas.% i dodatkom superplastifikatora

| Oznaka uzorka | Standardni pijesak /g | Cement /g | Troska /g | Superplastifikator /g | Konzistencija /mm | Voda /ml | V/C | V/(T+C) |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------|----------|-------|---------|
| PBO | 1350 | 450 | 0 | 0 | 207 | 225 | 0,500 | 0,500 |
| PBOS | 1350 | 450 | 0 | 3,6 | 200 | 175 | 0,389 | 0,389 |
| PBT5S | 1350 | 427,5 | 22,5 | 3,6 | 190 | 175 | 0,409 | 0,389 |
| PBT15S | 1350 | 382,5 | 67,5 | 3,6 | 195 | 175 | 0,458 | 0,389 |
| PBT20S | 1350 | 360 | 90 | 3,6 | 210 | 175 | 0,486 | 0,389 |
| PBT25S | 1350 | 337,5 | 112,5 | 3,6 | 190 | 165 | 0,489 | 0,367 |
| PBT30S | 1350 | 315 | 135 | 3,6 | 182 | 167 | 0,530 | 0,371 |
| PBT40S | 1350 | 270 | 180 | 3,6 | 200 | 165 | 0,611 | 0,367 |
| PZ (CEM II B-S) | 1350 | 450 | 0 | 3,6 | 195 | 175 | 0,389 | 0,389 |

2.6. ODREĐIVANJE TLAČNE I SAVOJNE ČVRSTOĆE

Nakon određenog vremena njegovanja u vodi, uzorcima morta su određivane tlačne i savojne čvrstoće prema propisanim uvjetima hrvatske norme HRN EN 196-1. Ispitivanja su provedena na Zwick Roell sustavu hidraulične preše (slika 6. a, b). Brzina povećanja savojnog opterećenja, je $0,05 \text{ kNs}^{-1}$, dok je brzina povećanja tlačnog opterećenja $1,50 \text{ Nmm}^{-2}\text{s}^{-1}$.



a)



b)

Slika 6. Sustav hidrauličnih preša za ispitivanje mehaničke čvrstoće: a) savojna; b) tlačna čvrstoća

2.7. CEMENTNE PASTE

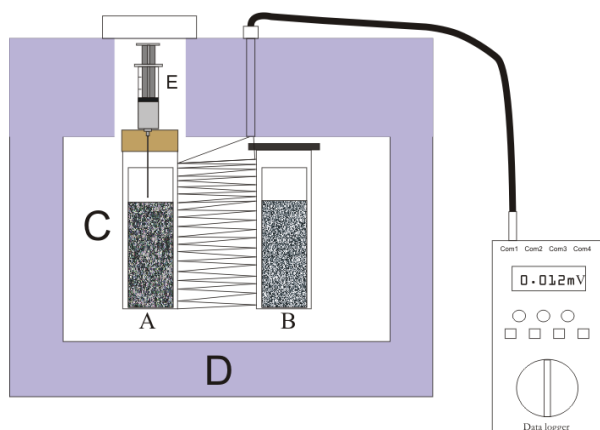
2.7.1. Priprava cementne paste

Uzorci cementa CEM I 42,5 R i troske (T) sušeni su 1 sat u sušioniku pri temperaturi od 105 °C. Za pripravu pasta s dodatkom troske dio cementa CEM I 42,5 R je zamijenjen s 5, 15, 20, 25 i 30 mas.% T. Oznaka uzoraka je kako slijedi: PB5T, PB10T, PB15T, PB20T, PB25T, PB30T i PB40T. Kontrolni uzorak, uzorak bez zamjenskog dodatka troske, je uzorak oznake PB0.

Paste su pripravljene miješanjem cementa bez i s dodatkom T s redestiliranom vodom. Voda kruto (voda/(cement+troska)) omjer je 0,5 za sve paste. Tako pripremljenim uzorcima cementnih pasta određivana je oslobođena toplina hidratacije, tijekom 48 sati hidratacije pri temperaturi od $20 \pm 0,01$ °C, uporabom diferencijalnog mikrokolorimetra (DMK),

2.7.2. Mjerenja topline hidratacije na diferencijalnom mikrokolorimetru

Za određivanje razvijene topline hidratacije u sustavima cement-troska-voda korišten je diferencijalni mikrokolorimetar (DMK) prikazan na slici 7. U mjernu ćeliju DMK stavlja se homogenizirana smjesa cementa i zamjenskog dodatka T (5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.%) ukupne mase 4 g, termostatorana pri $t = 20 \pm 0,01$ °C. Za početak mjerenja injekcijskom špricom doda se 2 ml deionizirane vode ($V/K=0,5$). Podatci s mikrokolorimetra (μV) pomoću Data Loggera bilježe se svakih 5 minuta u trajanju do 48 sati hidratacije pri stalnoj temperaturi od $20 \pm 0,01$ °C.



Slika 7. Shematski prikaz diferencijalnog mikrokolorimetra (DMK); A-mjerna ćelija, B-referentna ćelija, C-odvojeni termički izolirani prostor u kojeg su smještene ćelije A i B, E–injektiranje potrebne vode, D-termostatorana vodena kupelj.

Diferencijalni mikrokolorimetar sastoji se od dvije ćelije, mjerne i referentne koje su međusobno spojene s termoparovima. Proces hidratacije se odvija u mjernoj ćeliji dok druga sadrži inertni sustav te služi kao referent odnosno „termička tara“. Kada cement i voda dođu u kontakt oslobađa se toplina, što registrira termopar kao promjenu termonapona te se podatci pohranjuju pomoću Data Loggera. Konverzija podataka iz mV u toplinu izvršena je pomoću programa Hidratacija. Toplina koja se oslobodi u kalorimetrijskoj ćeliji u određenom vremenu dt , može se prikazati kao suma toplina:

$dQ1$ – količina topline koja daje porast temperature unutar mikrokolorimetra, a

$dQ2$ – količina topline koja se izmjeni s okolinom do uspostavljanja izotermnog stanja

$$dQ1 = Cp d\theta(t) \quad (26)$$

$$dQ2 = \alpha \theta(t)dt \quad (27)$$

gdje je:

Cp – toplinski kapacitet mikrokolorimetrijskog sustava, $J/^{\circ}C$, a

θ – promjena temperature uzorka, $^{\circ}C$

$$\alpha = Cp\beta \quad (28)$$

gdje je:

β – konstanta hlađenja, min^{-1} .

α – konstanta propustljivosti mikrokolorimetrijskog sustava, $J/(^{\circ}C min)$

Toplina koja se oslobodi u mikrokolorimetrijskom sustavu u vremenu dt u može se prikazati kao:

$$dQ(t) = cp \cdot d\theta(t) + \alpha\theta(t)dt \quad (29)$$

ili

$$\int_{t_0}^t Q(t) = \frac{cp}{g} \int_{t_0}^t d\Delta(t) + \frac{1}{g} \alpha[\Delta(t)] \cdot \int_{t_0}^t \Delta(t)dt \quad (30)$$

Da bi se primjenila jednadžba 31 potrebne su vrijednosti parametara kalorimetra, koje iznose:

toplinski kapacitet mikrokolorimetra, $C_p = 43,4368 J/^{\circ}C$

konstanta proporcionalnosti, $g = 303 \mu V/^{\circ}C$

konstanta hlađenja, $\beta = 0,022 \cdot 60 s^{-1}$

masa aktivnog uzorka, $m = 4,0000 g$

Konačan izraz kojim se može izračunati oslobođena toplina glasi:

$$Q(t) = \frac{C_p}{gm} (\Delta U(t) + \beta \int_{t_0}^t \Delta U(t) dt) \cdot 1000 \quad (31)$$

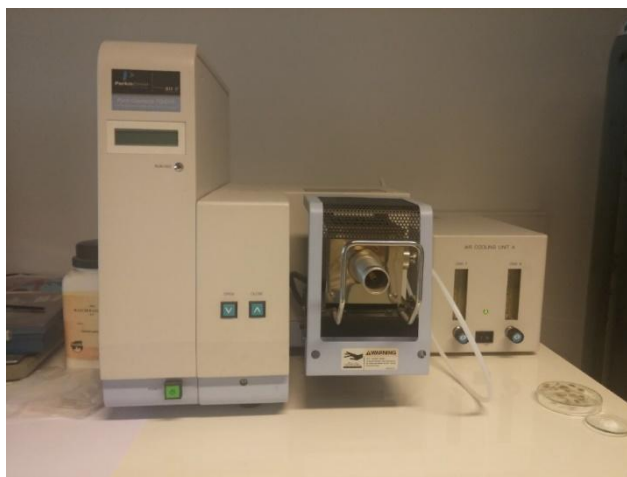
gdje je $\Delta U = U(t) - U(t = 0)$ napon u mV u odnosu na referentni napon. [13]

2.8. DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA POLIKRISTALNIM UZORCIMA

XRD snimci su načinjeni na difrakcijskom uređaju XRD Shimadzu 6000 u kutnom području 2Theta od $3-64^{\circ}$ uz napon od 40 kV i struju od 30 mA na rendgenskoj cijevi sa anodom od Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). U analizi faznog sastava korišten je program Match!3 uz OCD kristalografsku bazu podataka te Rietveld kvantitativnu analizu sadržaja pojedinih faza u uzorku.

2.9. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) UZORAKA

U svrhu određivanja termičke stabilnosti ispitivanih uzoraka provedeno je mjerenje na Perkin Elmerovom uređaju za termogravimetriju (TG/DTG) uz simultanu diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) na modelu Pyris Diamond. Mjerenje je provedeno uz korištenje uzoraka cementa mase u rasponu od 14-16 mg. Uzroci su grijani u temperaturnom području od $30-1000^{\circ}C$ uz brzinu grijanja uzoraka od $20^{\circ}C/min$ u atmosferi dušika (protok dušika 100 mL/min).



Slika 8. TG/DTG-DTA uređaj proizvođača Perkin Elemer, model Pyris Diamond

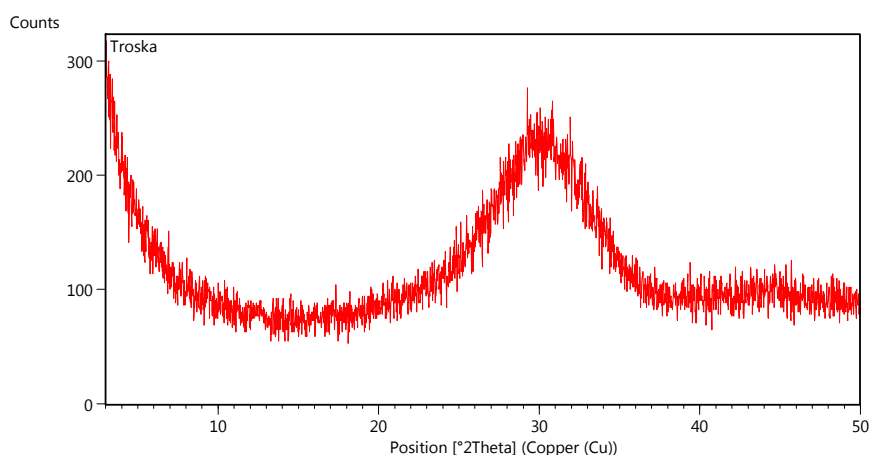
3. REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. KARAKTERIZACIJA TROSKE KAO ZAMJENSKOG DODATKA CEMENTU

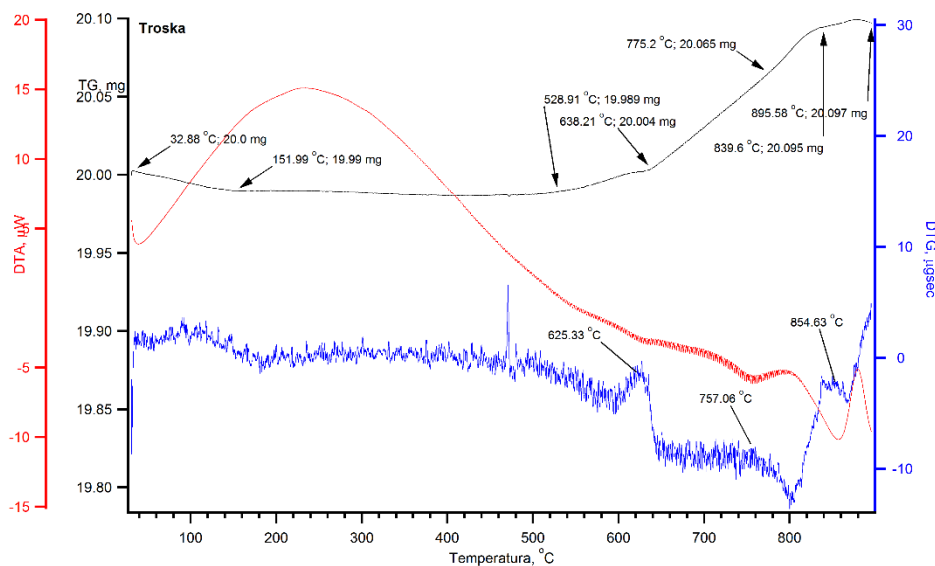
Uzorak troske korišten u ovom radu potječe iz pogona za proizvodnju željeza gdje u završnoj fazi provedbe tehnološkog procesa dobivanja željeza zaostaje troska kao otpadni materijal koji se podvrgava naglom hlađenju u vodi, što predstavlja preduvjet primjene iste u proizvodnji portland cementa. Korišteni uzorak troske je snimljen na uređaju za difrakciju X-zraka na praškastim (polikristalnim) uzorcima i rezultat je prikazan na slici 9.

Iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka vidljivo je da je riječ o materijalu koji sadrži uglavnom strukturno neuređenu (amorfnu) alumosilikatnu strukturu na koju ukazuje pojava vrlo širokog difrakcijskog maksimuma u kutnom području 2θ od $20-38^\circ$.



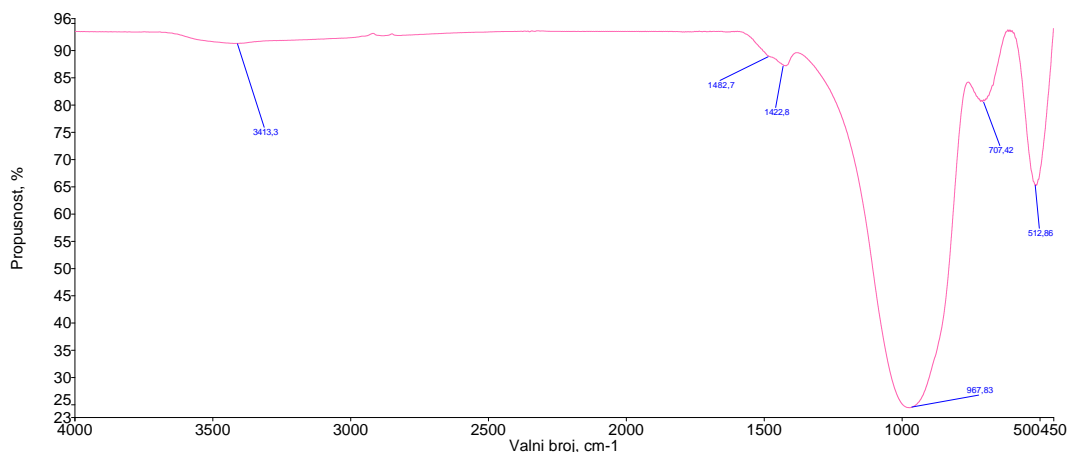
Slika 9. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka troske oznake

Uzorak troske podvrgnut je i ispitivanju njegove toplinske stabilnosti koja je provedena na TG/DTG-DTA uređaju, rezultat te analize prikazana je na slici 10. Iz rezultata ispitivanja uočen je vrlo mali gubitak mase u iznosu od 0,05 mas.% do temperature od 151°C što je posljedica gubitka adsorbirane/apsorbirane vode. Pri povišenim temperaturama iznad 151°C pa sve do 528°C nema uočenih promjena u masi uzorka. Međutim iznad 528°C pa sve do samog kraja mjerenja uočava se neobično ponašanje uzorka koje je popraćeno porastom mase uzorka iako je mjerenje provedeno u struji inertnog plina (N_2). U ovom trenutku sa raspoloživim mjernim podacima nema racionalnog objašnjenja.



Slika 10. TG/DTG-DTA krivulja uzorka troske

Uzorak troske je snimljen KBr tehnikom na infracrvenom spektrofotometru sa Fourierovom transformacijom (FTIR), a dobiveni spektar je prikazan na slici 11. Na spektru se uočava u području valnih brojeva ispod 2000 cm^{-1} pojavljivanje niza apsorpcijskih vrpca karakterističnih za aluminosilikate, međutim apsorpcijski maksimumi su vrlo prošireni što zapravo ukazuju da je riječ o uzorku sa vrlo neodređenom strukturom, odnosno amorfnom materijalu.



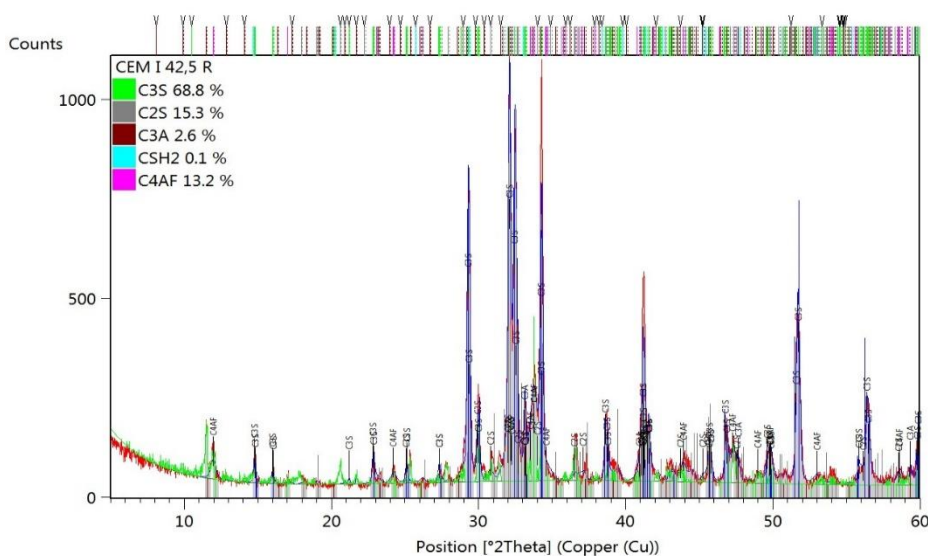
Slika 11. Infracrveni spektar (FTIR) uzorka troske

U FTIR spektru u području valnih brojeva od $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ uočava se pojava vrlo proširene apsorpcijske vrpce, s vrlo malom apsorpcijom koja je centrirana pri 3413 cm^{-1} koja je karakteristična za prisustvo apsorbirane vode, međutim ista nije popraćena sa pratećom apsorpcijskom vrpcom pri valnom broju 1631 cm^{-1} koja je asocirana sa savijanjem veze H-O-

H. Prisutnost karbonatne funkcionalne skupine uočava se preko vrlo jasno naglašene apsorpcijske vrpce pri $1428\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) dok su ostale apsorpcijske vrpce karakteristične za karbonate pri valnim brojevima 1030 cm^{-1} (ν_1), 880 cm^{-1} (ν_2) slabo razlučive u spektru.

3.2. MINEROLOŠKA ANALIZA PRIPRAVLJENOG CEMENTA

Uzorak cementa pripremljen je na laboratorijskom mlinu u pogonu Sv. Kajo od mješavine klinkera, gipsa i aditiva za poboljšanje meljave klinkera trgovačkog imena HEA 213 Grace koji je dodan u masenom udjelu od 0,032 mas.%. Pripremljeni cement je prije korištenja karakteriziran na XRF uređaju umjerenom za cimente, a rezultati te analize prikazani su u tablici 6. U svrhu mineraloške analize cementa provedeno je dodatno mjerenje na uređaju za difrakciju X zraka na polikristalnim uzorcima cementa. Rezultat analize difrakcijske slike polikristalnog uzorka cementa prikazan je na slici 12 i tablici 9. Analizom difrakcijske slike uzorka cementa identificirane su kristalne faze glavnih minerala klinkera i to alita, belita, C_3A i C_4AF . Primjenom Rietveld metode kvantificiran je udio pojedine strukturno uređene mineralne faze klinkera što je također prikazano na slici. Prema analizi udio C_3S iznosi 68,8 mas.%, C_2S 15,3 mas.%, C_3A 2,6 mas.%, $C\bar{S}H_2$ 0,1 mas. % te C_4AF 13,2 mas.%. Uočeno smanjenje sadržaja gipsa od očekivanog iznosa moguća je posljedica smanjenog dodatka gipsa u fazi meljave. Naime, dodatak gipsa je ograničen na ukupni sadržaj SO_3 u iznosu od 3 mas.%, zbog izvjesnog sadržaja SO_3 u samom klinkeru udio dodanog gipsa u fazi meljave varira. Udio gipsa ovisi također i o tomu da li je dodani gips u cijelosti u strukturno uređenoj formi.



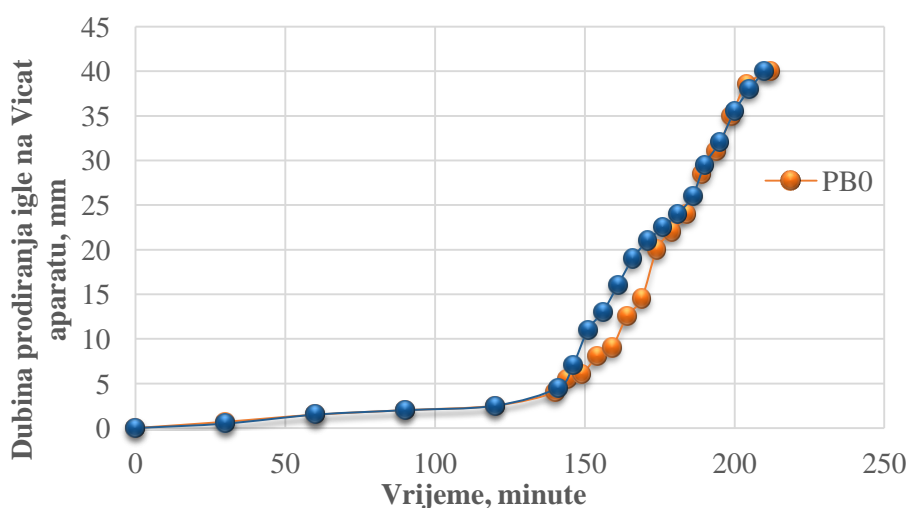
Slika 12. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka cementa

Tablica 9. Identificirane faze prisutne u korištenom cementu

| PDF2 code | Naziv spoja | Kemijska formula |
|-------------|-------------------------|---|
| 00-049-0442 | C ₃ S, alit | Ca ₃ SiO ₅ |
| 96-120-0008 | C ₄ AF | Ca _{8,00} Fe _{5,12} Al _{2,88} O _{20,00} |
| 00-033-0302 | C ₂ S, belit | Ca ₂ SiO ₄ |
| 96-901-4360 | C ₃ A | Ca _{9,00} Al _{6,00} O _{18,00} |

3.3. UTJECAJ ADITIVA BASF GLENIUM ACE 430 NA VREMENA POČETKA I KRAJ VEZANJA U CEMENTNIM PASTAMA

Rezultati ispitivanja utjecaja aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE430 na početak i kraj vezanja prikazan je na slici 13, gdje su mjerenja provedena na Vicat-ovu aparatu prema standardnoj metodi EN 196-1. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da dodatak aditiva u CEM I 42,5R nema značajniji utjecaj na početak vezanja, kao ni na dužinu trajanja procesa vezanja što je vidljivo iz preklapanja vremena karakterističnih za kraj vezanja. Iz prethodnog je vidljivo da je i dužina trajanja procesa vezanja jednaka u oba slučaja. Različitost se javlja jedino u vremenskom području od 146. do 181. minute hidratacije gdje uzorak sa dodatkom aditiva superplastifikatora pokazuje nešto veći otpor prodoru igle što ukazuje da je materijal zapravo veće gustoće u odnosu na uzorka bez dodatka aditiva.



Slika 13. Određivanje početka i kraja vezanja u sustavima bez i sa dodatkom aditiva BASF Glenium ACE 430

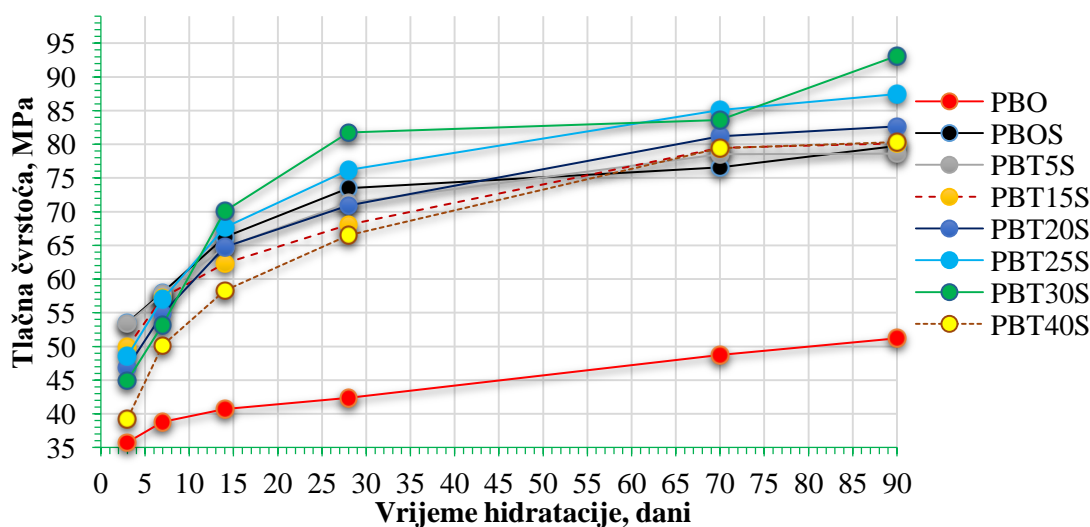
3.4. UTJECAJ TROSKE KAO ZAMJENSKOG DODATKA CEMENTU NA RAZVOJ MEHANIČKIH SVOJSTAVA SUSTAVA CEMENTNIH MORTOVA

Cementni mortovi pripremljeni su prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.3. uz korištenje cementa CEM I 42,5 R bez i sa zamjenskim dodatkom troske. U sustavima mortova u kojima je izvršena zamjena jednog dijela cementa sa troskom, a u svrhu homogene distribucije čestica troske kroz masu cementnog kompozita korišten je aditiv tipa superplastifikator proizvođača BASF, trgovačke oznake Glenuim ACE 430. Mortne prizme pripremljene bez dodatka superplastifikatora i bez dodatka troske označene su oznakom PB0. Uzorci morta koji su pripremljeni korištenjem samo dodatka superplastifikatora bez zamjenskog dodatka troske pripremljeni su na način da bude zadovoljena normalna konzistencija kao što je to u uzorku bez dodatka superplastifikatora PB0, tablica 8. Uzorci morta pripremljeni uz korištenje troske i superplastifikatora nose oznaku npr. PBT5S (PB-portland cement, T5- 5 mas.% zamjenskog dodatka troske na masu cementa, S-dodatak superplastifikatora). U svim uzorcima pripremljenih mortova udio superplastifikatora je dodan u konstantnom iznosu od 3,6 g na masu krutog (cement+troska), odnosno u iznosu od 0,8 mas.%. Zamjenski dodatak troske je dodan u iznosima od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% (oznake uzorka PBT5S, PBT15S, PBT20S, PBT25S, PBT30S i PBT40S). Provjera normalne konzistencije za svaku mješavinu morta izvršena je na potresnom stolu, te je dodatak vode kontroliran s obzirom na ostvareno razastiranje morta oznake PB0. U pripravi uzorka oznake PB0S, tablica 8, uočava se da već dodatak superplastifikatora na ukupnu masu cementa djeluje kao reducens vode u iznosu od čak 22,22 mas.% u usporedbi sa uzorkom PB0.

Zamjenom jednog dijela mase cementa sa troskom u rasponu od 5-20 mas.% količina vode koja je potrebna za postizanje normalne konzistencije se ne mijenja u odnosu na uzorak PB0S, međutim povećanje iznad 20 mas.% zamjenskog dodatka troske snižava dodatno potrebu za vodom koja za uzorak PBT40S iznosi 26,67 mas.% manje u odnosu na PB0, odnosno 5,71 mas.% manje u odnosu na PB0S. Uzorak oznake CEM II B-S 42,5 N predstavlja uzorak miješanog portland cementa sa dodatkom troske u iznosu od 24 mas.% s tim da je postupak proizvodnje cementa proveden uz korištenje granulirane troske, za razliku od priprema mortova sa zamjenskim dodatkom troske u kojima je korištena troska koja je prethodno samljevena do specifične površine od 3985 cm²/g. Svi pripremljeni uzorci morta bez obzira na njihov sastav su neposredno nakon pripreme ostavljeni na njegovanju u vlažnoj

komori pri relativnoj vlažnosti od 95 %, te su nakon takvog njegovanja u trajanju od 24 sata prebačeni na daljnje njegovanje u bazene ispunjene termostatiranom vodom, pri temperaturi od 20 °C, a do trenutka provedbe ispitivanja mehaničkih svojstava. Sve pripravljene serije uzorka mortnih prizmi su podvrgnute ispitivanju mehaničkih svojstava i to razvijene tlačne i savojne čvrstoće nakon 3, 7, 14, 28, 70 i 90 dana.

Na slici 14 prikazane su vrijednosti tlačnih čvrstoća pripremljenih mortova u vremenu do 90 dana hidratacije.



Slika 14. Usporedba razvijene tlačne čvrstoće u sustavima cementnih mortova pripremljenih korištenjem CEM I 42,5R bez i sa zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 0, 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. bez i sa dodatkom aditiva BASF Glenium ACE 430

Iz dobivenih mjernih vrijednosti vidljivo je da uzorak bez dodatka superplastifikatora, PBO, u svim provedenim ispitivanjima u definiranim vremenskim intervalima pokazuje najniže vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na sve ostale pripravljene uzorke. Uzorak morta koji je pripremljen uz korištenje dodatka superplastifikatora označen kao PB0S pokazuje više vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u svim provedenim ispitivanjima u definiranim vremenskim intervalima, te nakon 90 dana hidratacije ostvaruje višu vrijednost tlačne čvrstoće u odnosu na uzorak PBO u iznosu od 81,81%. Ovdje je od iznimne važnosti naglasiti da dodatak aditiva tipa superplastifikatora ima značajan utjecaj na vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u sustavima cementnih mortova. U fazi pripreme mortova uočeno da aditiv djeluje kao reducens vode što je često uvjet koji bitno doprinosi razvoju mehaničkih svojstava mortova. Za sve daljnje usporedbe između pripremljenih mortova kao i utjecaja

zamjenskog dodatka troske na razvijene tlačne i savojne čvrstoće u cementnim mortovima, uzorak morta PB0S predstavlja referentni uzorak.

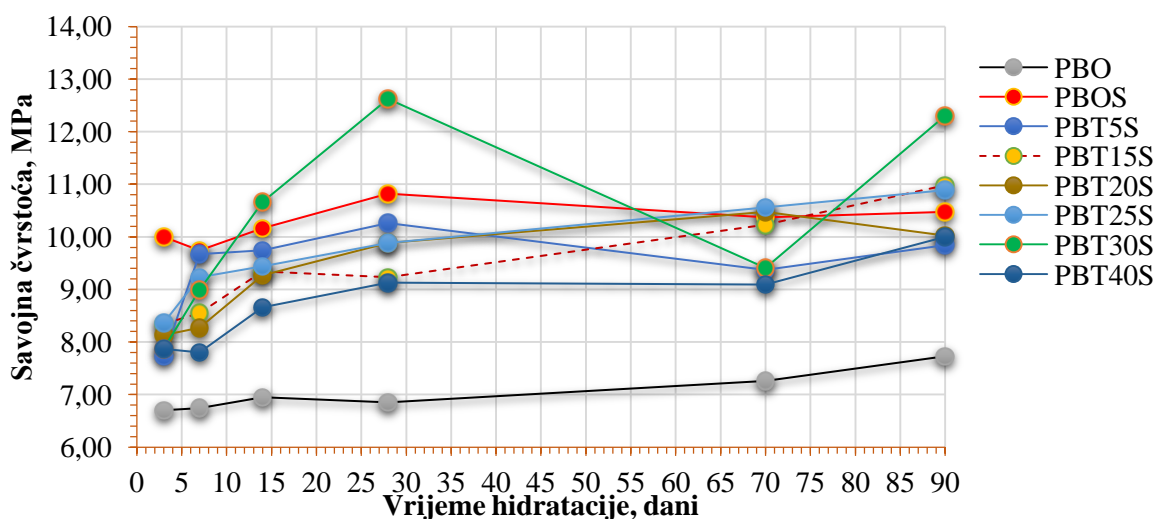
Iz provedenih mjerenja razvijenih vrijednosti tlačnih čvrstoća u sustavima mortova pripremljenih sa zamjenskim dodatkom troske (PBT5S, PBT15S, PBT20S, PBT25S, PBT30S i PBT40S) nakon 3 dana hidratacije iz mjernih podataka uočava se pad tlačnih čvrstoća s povećanjem količine dodane troske u uzorku u odnosu na referentni uzorak (PB0S). Vrijednost izmjerene tlačne čvrstoće uzorka PBT5S gotovo je jednaka vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće referentnog uzorka, PB0S, dok ostali uzorci ostvaruju niže vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na referentni uzorak. U usporedbi sa referentnim uzorkom, najmanji pad vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u iznosu od 0,28% pokazuje uzorak PBT5S, dok je najniža vrijednost razvijenih tlačnih čvrstoća izmjerena za uzorak sa najvećom količinom zamjenskog dodatka troske, označen kao PBT40S, gdje su mjerenje vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće niže i za 26,73% u odnosu na referentni uzorak.

U kasnijim periodima hidratacije, odnosno već nakon 14 dana hidratacije, uočava se viša vrijednost razvijene tlačne čvrstoće uzorka PBT25S i PBT30S u odnosu na referentni uzorak. Uspoređivanjem vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća za uzorke PBT25S i PBT30S u odnosu na referentni uzorak nakon 14 dana hidratacije uočava se porast vrijednosti tlačne čvrstoće u iznosu od 2,11% odnosno 5,8%. Kod ostalih uzoraka sa zamjenskim dodatkom troske u iznosu od 5,15,20 i 40 mas.% razvijene vrijednosti tlačnih čvrstoća su niže u odnosu na referentni uzorak. Najniže vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća izmjerene su za uzorak morta sa najvećom količinom zamjenskog dodatka troske, PBT40S (12% niže u odnosu na PB0S).

Nakon 28 dana hidratacije vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća za uzorke PBT25S i PBT30S i dalje su više u odnosu na vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća referentnog uzorka. Uspoređivanjem vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća uzorka PBT25S i referentnog uzorka, PB0S, uočavamo porast vrijednosti tlačne čvrstoće u iznosu od 3,69%, dok se usporedbom istog referentnog uzorka i uzorka PBT30S uočava porast vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u iznosu od 11,25%. Kod ostalih uzoraka vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće su niže u odnosu na referentni uzorak. Najniže vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće izmjerene su za uzorak sa najvećom količinom zamjenskog dodatka troske, PBT40S, koja je niža za 9,49% u odnosu na referentni uzorak morta. Već nakon 70 i 90 dana hidratacije iz mjernih podataka je vidljivo da svi uzorci morta pripremljeni sa zamjenskim dodatkom troske u iznosu od 5-40

mas.% u odnosu na referentni uzorak razvijaju više vrijednosti tlačne čvrstoće. Najviši porast vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak nakon 70 dana hidratacije izmjeren je na uzorku PBT25S, gdje porast vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak iznosi 11,14%, dok je nakon 90 dana hidratacije najviši porast vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak izmjeren nad uzorkom označenim kao PBT30S u iznosu od 16,78%.

Na slici 15 prikazane su vrijednosti savojnih čvrstoća pripremljenih mortova u vremenu do 90 dana hidratacije.



Slika 15. Usporedba razvijene savojne čvrstoće u sustavima cementnih mortova pripremljenih korištenjem CEM I 42,5R bez i sa zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 0, 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.%. bez i sa dodatkom aditiva BASF Glenium ACE 430

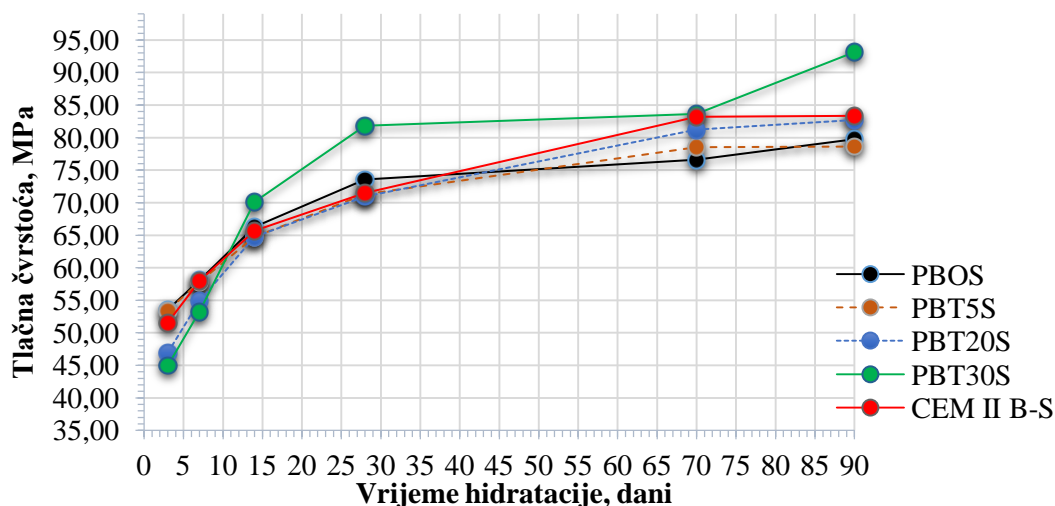
Iz dobivenih mjernih vrijednosti vidljivo je da uzorak bez dodatka superplastifikatora, PBO, u svim provedenim ispitivanjima u definiranim vremenskim intervalima pokazuje najniže vrijednosti razvijene savojne čvrstoće u odnosu na sve ostale pripravljene uzorke, što je u korelaciji sa podacima dobivenim za vrijednosti razvijene tlačne čvrstoće. Uzorak morta koji je pripremljen uz korištenje dodatka superplastifikatora označen kao PBOS pokazuje više vrijednosti razvijene savojne čvrstoće u svim provedenim ispitivanjima u definiranim vremenskim intervalima, te nakon 90 dana hidratacije ostvaruje višu vrijednost savojne čvrstoće u odnosu na uzorak PBO u iznosu od 73,83%.

Iz provedenih mjerenja razvijenih vrijednosti savojnih čvrstoća u sustavima mortova pripremljenih sa zamjenskim dodatkom troske (PBT5S, PBT15S, PBT20S, PBT25S, PBT30S i PBT40S) u mjernom području od 3-90 dana hidratacije uočavaju se kontinuirani prirast

savojnih čvrstoća u svim uzorcima morta pripremljenim sa zamjenskim dodatkom troske, ali po iznosima su niže vrijednosti razvijenih savojnih čvrstoća u odnosu na referentni uzorak (PBOS). Jedino odstupanje pokazuje uzorka PBT30S gdje se već nakon 14 dana hidratacije mjere više vrijednosti razvijenih savojnih čvrstoća, odnosno nakon 90 dana hidratacije mjerene vrijednosti savojnih čvrstoća za uzorke PBT30S, PT25S i PBT15S.

Na slici 16 prikazana je usporedba vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u periodu do 90 dana hidratacije i to uzorka pripremljenih cementnih mortova (CEM I 42,5R) bez i sa zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 0, 5, 20 i 30 mas.% (PBOS, PBT5S, PBT20S i PBT30S) u usporedbi sa mortom pripremljenim sa cementom tipa CEM II B-S 42,5 N (CEM II-BS). U obje vrste pripremljenih mortova korišten je superplastifikator BASF Glenium ACE 430.

Rezultati razvijenih tlačnih čvrstoća u sustavima mortova pripremljenih sa zamjenskim dodatkom troske u cement tipa CEM I 42,5R u cijelom mjernom području pokazuju više vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća ukoliko je zamjenski dodatak u iznosu od 30 mas.% u odnosu na cementni mort pripremljen uz korištenje CEM II B-S 42,5N. Rezultati mjerenja razvijenih tlačnih čvrstoća u uzorcima morta pripremljeni sa nižim udjelom (0, 5, 20 mas.%) zamjenskog dodatka troske u cement tipa CEM I 42,5R je usporediv sa vrijednostima tlačnih čvrstoća u sustavima cementnih mortova pripremljenih uz korištenje cementa tipa CEM II B-S



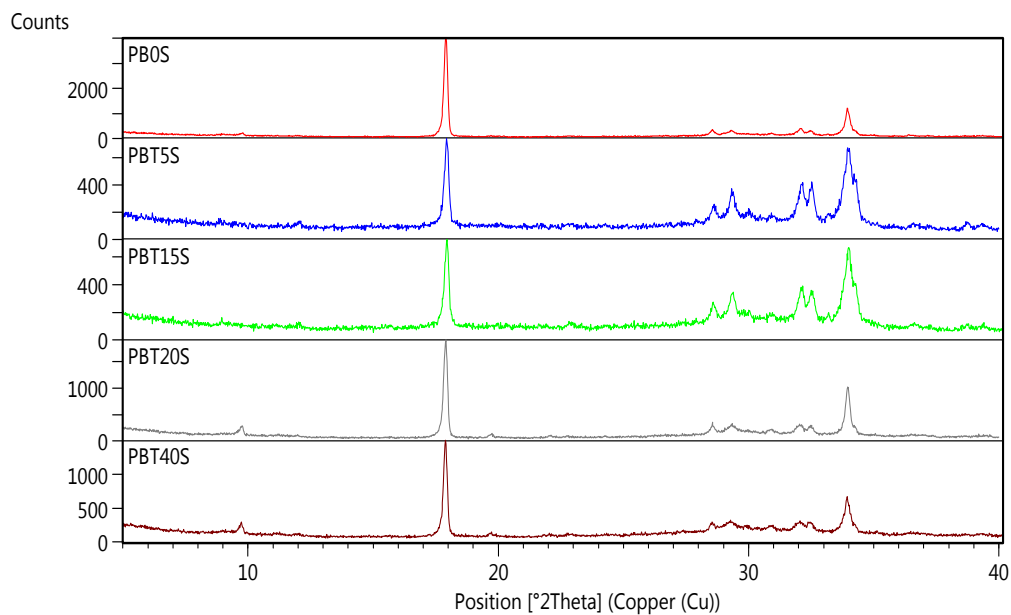
42,5N.

Slika 16. Usporedba razvijene tlačne čvrstoće u sustavima cementnih mortova pripremljenih korištenjem CEM I 42,5 R bez i sa zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 5, 20 i 30 mas.% u usporedbi sa cementnim mortovima pripremljenim cementom tipa CEM II B-S 42,5 N.

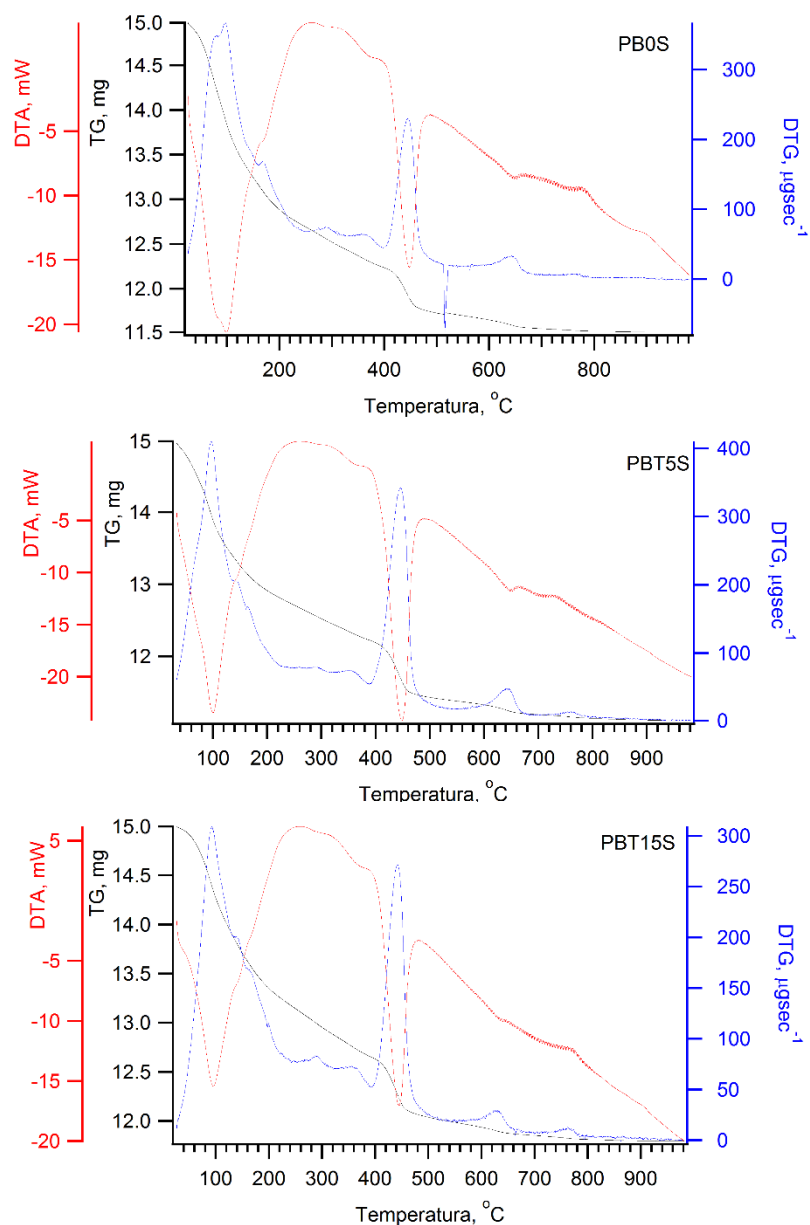
Na temelju prethodno iznesenih podataka o vrijednostima razvijenih tlačnih čvrstoća je vidljivo da već dodatak troske u iznosu od 5 mas.% ima utjecaja na povećanje mehaničkih svojstva u sustavima cementnih mortova. Naime, iako je troska dodana iznosu od samo 5 mas.% nije uočen pad mehaničkih svojstava morta nakon 3 dana hidratacije. Kod većeg zamjenskog udjela u istom tom periodu rane hidratacije uočen je pad čvrstoća sve do 14 dana hidratacije. Mjerenja ukazuju da se nakon 28 dana hidratacije, čak i u sustavima sa 30 mas.% dodatka troske, razvijaju više vrijednosti tlačnih čvrstoća u odnosu na referentni uzorak.

Razlog ovakvog ponašanja leži u dvostrukoj ulozi dodatka troske. Naime, prva uloga je uloga nukleacijskog mjesta. Ta se uloga može označiti i kao fizikalna uloga, u kojoj čestice troske koje su reda veličine čestica cementa (specifična površina troske je veća od cementa), imaju ulogu da na površini njihovih čestica dolazi do taloženja hidratacijskih produkata čime se zapravo u ranoj fazi hidratacije rasterećuje površina minerala klinkera. Rasterećenje površine minerala klinkera hidratacijskim produktima dovodi do većeg stupnja proreagiraniosti minerala klinkera u istom vremenu hidratacije u odnosu na sustav bez dodatka troske. Posljedica ovakve uloge je zapravo povećani sadržaj C-S-H faze kao i portlandita u ispitivanom sustavu, čime povećan sadržaj C-S-H faze makroskopski se manifestira kroz porast mehaničkih svojstava, dok povećani sadržaj CH najvjerojatnije potiče odvijanje pucolanskih reakcija (kao druge, kemijske uloge troske).

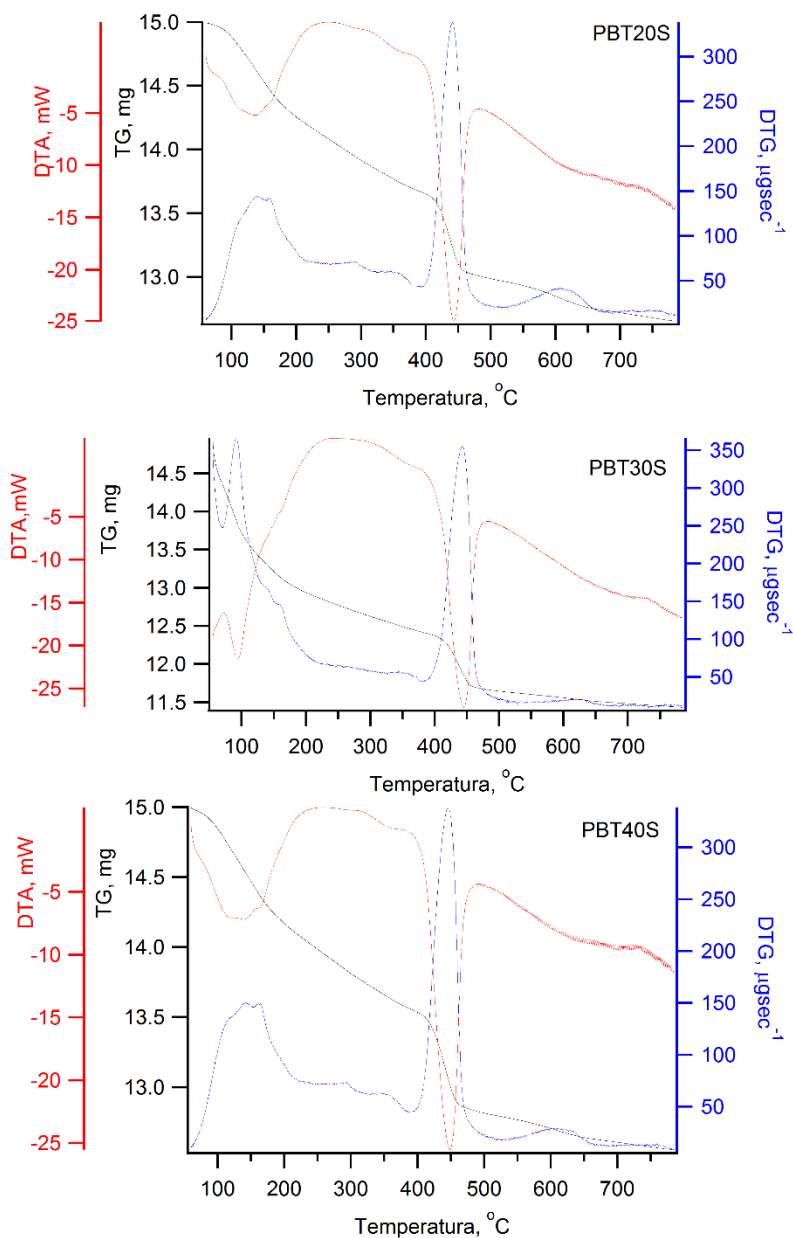
Upravo zbog utvrđivanja sadržaja portlandita provedena su mjerenja na uređaju za difrakciju na polikristalnim uzorcima cementa kao i na TG/DTG-DTA uređaju radi kvantificiranja nastalog portlandita. Rezultat analize difrakcijske slike prikazan je na slikama 17 i 20, dok su TG/DTG-DTA mjerenja prikazani na slikama 18 i 19 nakon 15 i 85 dana hidratacije.



Slika 17. Usporedba difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka cementnih pasta, nakon 80 dana njegovanja u vodenoj kupelji pri temperaturi od 20 °C (uzorci pripremljeni s V/C=0,5 i dodatak superplastifikatora)



Slika 18. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), V/C=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 0-15 mas.% i dodatkom aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 (njegovani u vodi pri 20 °C u trajanju od 85 dana). [14]



Slika 19. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripremljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), V/C=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 20-40 mas.% i dodatkom aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 (njegovani u vodi pri 20 °C u trajanju od 85 dana). [14]

Sadržaj $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u uzorcima cementnih pasta računa se iz gubitka mase u TG krivuljama u temperaturnom području od 390-510 °C. Naime ovo područje predstavlja karakteristično područje toplinske razgradnje $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Iz reakcije razgradnje (32), određeni gubitak mase u navedenom temperaturnom području je posljedica gubitka vode koji je izašao iz sustava

tijekom razgradnje Ca(OH)_2 gdje je produkt razgradnje CaO i plinovita faza H_2O što omogućava određivanje sadržaja Ca(OH)_2



Sadržaj Ca(OH)_2 u uzorcima cementnih pasta računa se pomoću izraza:

$$w (\%) = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot 100 \quad (33)$$

iz čega slijedi da je:

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = m_{\text{uzorka}} \cdot \frac{w (\%)}{100} \quad (34)$$

gdje je:

- $m_{\text{uzorka}} = 15 \text{ mg}$, a

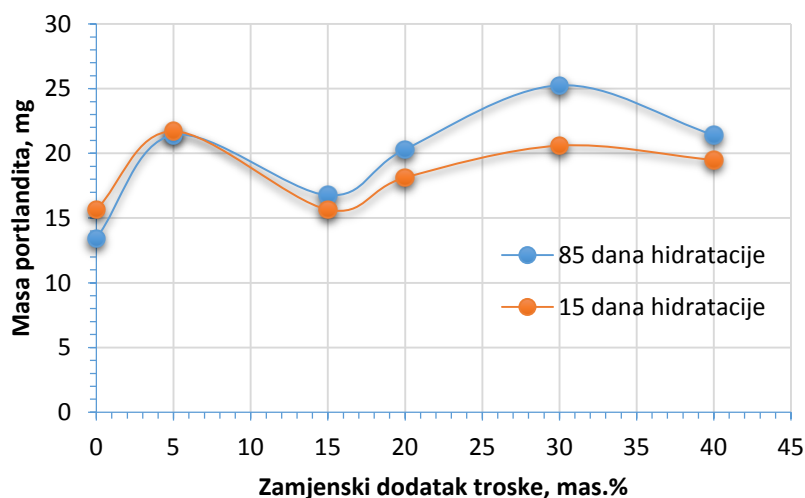
- $w (\%)$ - maseni gubitak pojedinih uzoraka nakon 15 i 85 dana dobiven termogravimetrijskom analizom

Tablica 10. Sadržaj Ca(OH)_2 u uzorcima cementnih pasta pripremljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), V/C = 0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 5-40 mas.% i dodatkom aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 (njegovani u vodi pri 20 °C u trajanju od 15 i 85 dana). [14]

| Uzorak | 15 dana | | | 85 dana | | |
|---------------|--------------------|--------|-------|-----------------|-------|-------|
| | Δm , mg | mas. % | m% CH | Δm , mg | mas.% | m% CH |
| PBT0S | 0,57 | 3,80 | 15,66 | 0,49 | 3,26 | 13,43 |
| PBT5S | 0,79 | 5,27 | 21,71 | 0,78 | 5,20 | 21,42 |
| PBT15S | 0,57 | 3,80 | 15,66 | 0,61 | 4,07 | 16,77 |
| PBT20S | 0,66 | 4,40 | 18,13 | 0,74 | 4,93 | 20,31 |
| PBT30S | 0,75 | 5,00 | 20,60 | 0,92 | 6,13 | 25,26 |
| PBT40S | 0,71 | 4,73 | 19,49 | 0,78 | 5,20 | 21,42 |

Iz rezultata mjerenja prikazanih u tablici 10 i slici 20, provedenih na hidratiziranim uzorcima cementnih pasta nakon 15 i 85 dana hidratacije, uočava se povećani sadržaj portlandita već u uzorku označenom sa PBT5S u odnosu na uzorak PB0S što je zapravo u suprotnosti s očekivanim efektom razrijeđenja. Naime, i u svim ostalim uzorcima za očekivati je da će se dodatkom troske sadržaj portlandita smanjiti zbog efekta razrijeđenja. Uz pretpostavku da je stupanj proreagiraniosti cementa jednak, udio portlandita bi trebao biti niži

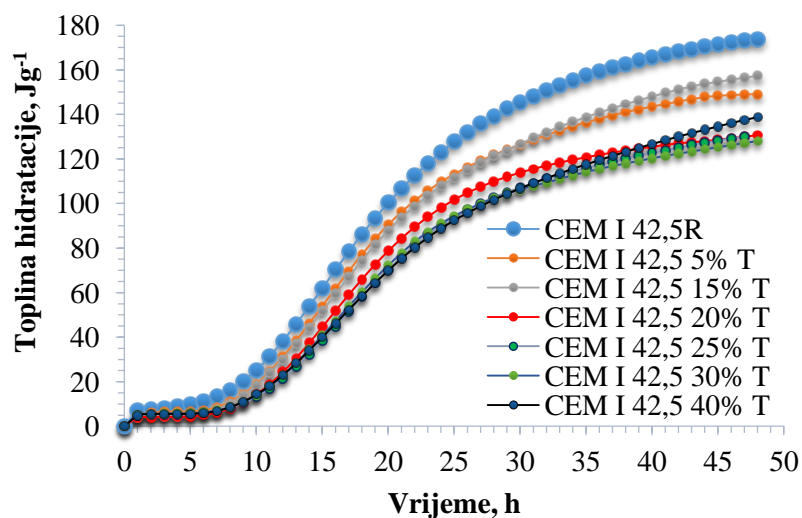
ukoliko sam dodatak nema utjecaja na hidrataciju. Međutim, mjerenja pokazuju prirast udjela CH, već nakon 5 mas.% zamjenskog dodatka troske što zapravo ukazuje na povećan stupanj hidratacije. U svim mjerenjima provedenim nakon 15 dana hidratacije te uz povećani sadržaj zamjenskog dodatka troske uočava se povećan udio hidratacijom nastalog portlandita što je zapravo suprotno efektu razrjeđenja, i jedino može potjecati od hidratacijske aktivnosti minerala klinkera. Budući da mjerenja mehaničkih svojstava ukazuju na povećanje razvijenih tlačnih čvrstoća, koja su posljedica povećanja sadržaja C-S-H faze može se zaključiti da je uočeno povećanje razvijenih tlačnih čvrstoća u sustavima cementnih mortova posljedica većeg stupnja proreagiranosti cementa. Povećanje sadržaja portlandita nakon 85 dana hidratacije u odnosu na mjerenja napravljena nakon 15 dana hidratacije ne sugeriraju na veći udio pucolanskih reakcija u ispitivanim mortovima, jer bi isto moralo dovesti do većeg pada sadržaja portlandita, a ne porasta. Pad je uočljiv na sustavu koji sadrži 40 mas.% troske, pa se u tom slučaju može reći da razvoju mehaničkih svojstava značajnije doprinosi i pucolanska reakcija.



Slika 20. Sadržaj portlandita u uzorcima cementnih pasta pripremljenih s dodatkom od 5, 15, 20, 30 i 40 mas.% zamjenskog dodatka troske na masu cementa nakon 15 i 85 dana hidratacije. [14]

3.5. UTJECAJ TROSKE NA TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA KAO I NA KINETIKU HIDRATACIJE CEMENTA

Mikrokalorimetrija omogućava određivanje topline hidratacije cementnih pasta, kao i određivanje brzine i stupnja hidratacije. Temelji se na tome da je elektromotorna sila instaliranih termoparova proporcionalna toku topline koja se oslobađa kada dođu u kontakt voda i cement, odnosno kad se počne odvijati proces hidratacije. Iz mjerenih vrijednosti termo napona, te poznatih vrijednosti konstante kalorimetra i to toplinskog kapaciteta i koeficijenta prijenosa topline određene su vrijednosti oslobođene topline u ovisnosti o vremenu hidratacije, a iz njih se određene brzina i stupanj hidratacije, te su krivulje ovisnosti topline i brzine hidratacije o vremenu prikazane na slikama 21 i 22.



Slika 21. Ovisnost topline hidratacije za serije pripremljenih cementnih pasta PBO, PB5T, PB15T, PB20T, PB25T, PB30T i PB40T

Iz dobivenih vrijednosti ukupno oslobođene topline hidratacije u periodu do 48 sati hidratacije, (tablica 11), u sustavima cementnih pasta sa zamjenskim dodatkom troske u iznosima od 0-40 mas.% uočava se da povećanje zamjenskog dodatka utječe na smanjenje ukupne topline hidratacije čak i do 26,36 % za uzorka PBT30 u odnosu na uzorak bez zamjenskog dodatka troske PB0. Na temelju mjerenih podataka dobivenih metodom diferencijalne mikrokalorimetrije u sustavima pasta bez i sa dodatkom troske tijekom 48 sati hidratacije, određena je toplina hidratacije u određenim vremenskim intervalima. Toplina koja se oslobodi pri hidrataciji cementa je posljedica hidratacije minerala klinkera cementa, gipsa, slobodnog vapna (CaO), MgO i drugih prisutnih konstituenata u cementu te predstavlja ukupnu toplinu hidratacije za određeno vrijeme hidratacije, t.

Tablica 11. Vrijednosti oslobođene topline hidratacije tijekom prvih 48 sati hidratacije u cementnim pastama pri $V/C=0,5$ i $t=20,0\pm 0,1^\circ\text{C}$

| Oznaka uzorka | Oslobođena toplina nakon 48 sati hidratacije, J/g |
|---------------|---|
| PBO | 173,84 |
| PB5T | 149,10 |
| PB15T | 157,28 |
| PB20T | 130,60 |
| PB25T | 130,16 |
| PB30T | 128,01 |
| PB40T | 138,69 |

Na temelju oslobođene topline hidratacije u vremenu t i ukupno oslobođene topline hidratacije nakon 90 dana hidratacije, Q_{\max} (određena metodom otapanja) moguće je u točno definiranim vremenima odrediti stupanj hidratacije prema jednadžbi:

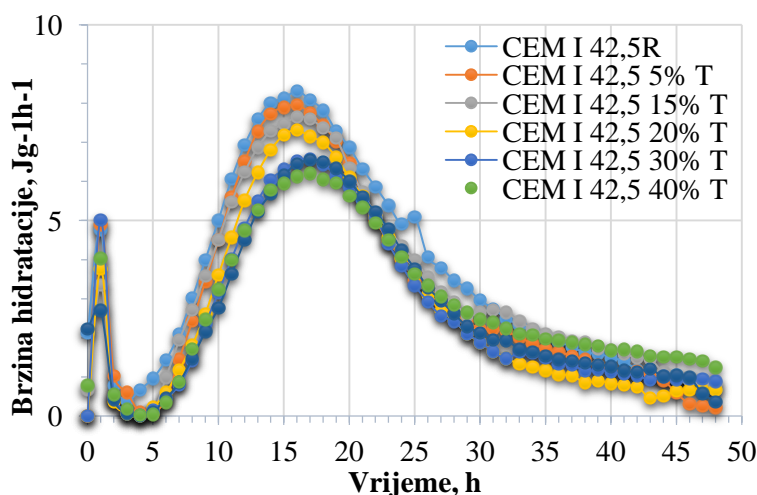
$$\alpha_{(t)} = \frac{Q_{(t)}}{Q_{\max}} \quad (35)$$

gdje je:

$Q_{(t)}$ - toplina oslobođena u vremenu t ,

Q_{\max} - ukupna toplina oslobođena u vremenu t_{\max} .

Pri hidrataciji čistog minerala, $\alpha_{(t)}$ predstavlja stupanj hidratacije (stupanj proreagiranosti) minerala. Međutim, pri hidrataciji cementa, $\alpha_{(t)}$ je posljedica kombiniranih efekata svih prisutnih konstituenata cementa i predstavlja stupanj hidratacije cementa.



Slika 22. Ovisnost brzine hidratacije za serije pripremljenih cementnih pasta PBO, PB5T, PB15T, PB20T, PB25T, PB30T i PB40T

Analizom krivulje brzine razvijanja topline (slika 22) hidratacije, proces hidratacije se može podijeliti na pet perioda različitih brzina hidratacije:

- 1. *pred-indukcijski (inicijalni, početni) period*
- 2. *indukcijski period (period mirovanja)*
- 3. *akceleracijski period (period ubrzane hidratacije)*
- 4. *period usporavanja (stvrđnjavanja)*
- 5. *period difuzije (period usporene hidratacije).*

Iz krivulje ovisnosti brzine hidratacije o vremenu hidratacije uočava se odmah u početnoj fazi hidratacije (početni ili pred-indukcijski period) nagli porast brzine oslobađanja topline. Ono što se zapravo događa u ovom periodu jest nastajanje etringita, uz brzo oslobađanje velike količine topline. Nakon početnog slijedi indukcijski period ili period mirovanja u kojemu dolazi do nastanka zaštitne ovojnice oko anhidridnog zrna. Oko zrna je zaštitni sloj koji usporava daljnju hidrataciju te opada koncentracija silikatnih iona dok koncentracija kalcijevih iona ostaje ista. Dolazi do taloženja C-S-H faze.

Treći period koji se uočava na krivulji ovisnosti brzine hidratacije o vremenu hidratacije jest period ubrzane hidratacije ili akceleracijski period. Ovaj period traje 10-12 sati i tijekom ovog perioda dolazi do precipitacije CH i rasta velike količine C-S-H faza, pri čemu rast C-S-H faza dovodi do zgušnjavanja mase.

Kada dosegne maksimum na krivulji brzine hidratacije, brzina opada, te time započinje period usporavanja u kojem se povećava količina nastalih hidratacijskih produkata što uzrokuje smanjenje brzine hidratacije s vremenom hidratacije, te se usporavanje odvija sve dok period difuzije, u kojem voda difundira kroz hidratacijske produkte do preostalih anhidridnih čestica minerala klinkera, ne bude kontrolirajući proces ukupne brzine hidratacije.

Pošto se kinetička analiza hidratacije cementa može temeljiti na istraživanjima vremenske promjene jednog od promatranih efekata kao što je oslobođena topline hidratacije, to daje mogućnost da se uz primjenu odgovarajućeg matematičkog modela utvrdi kinetika hidratacije cementa uz pretpostavku da sam dodatak troske ne sudjeluje u pucolanskoj reakciji u promatranom periodu hidratacije. Temelj matematičkog modela je pretpostavka da se na površini čestice cementa istodobno odvijaju tri procesa: nukleacija i rast (NR), interakcija na granici faza (I) i difuzija (D), pri čemu najsporiji proces kontrolira ukupnu brzinu hidratacije. Osnovni proces je proces nukleacije u rasta i on se odvija u početku hidratacije, a opisuje se jednadžbama u integralnom obliku (jednadžba 18) i u diferencijalnom obliku (jednadžba 19).

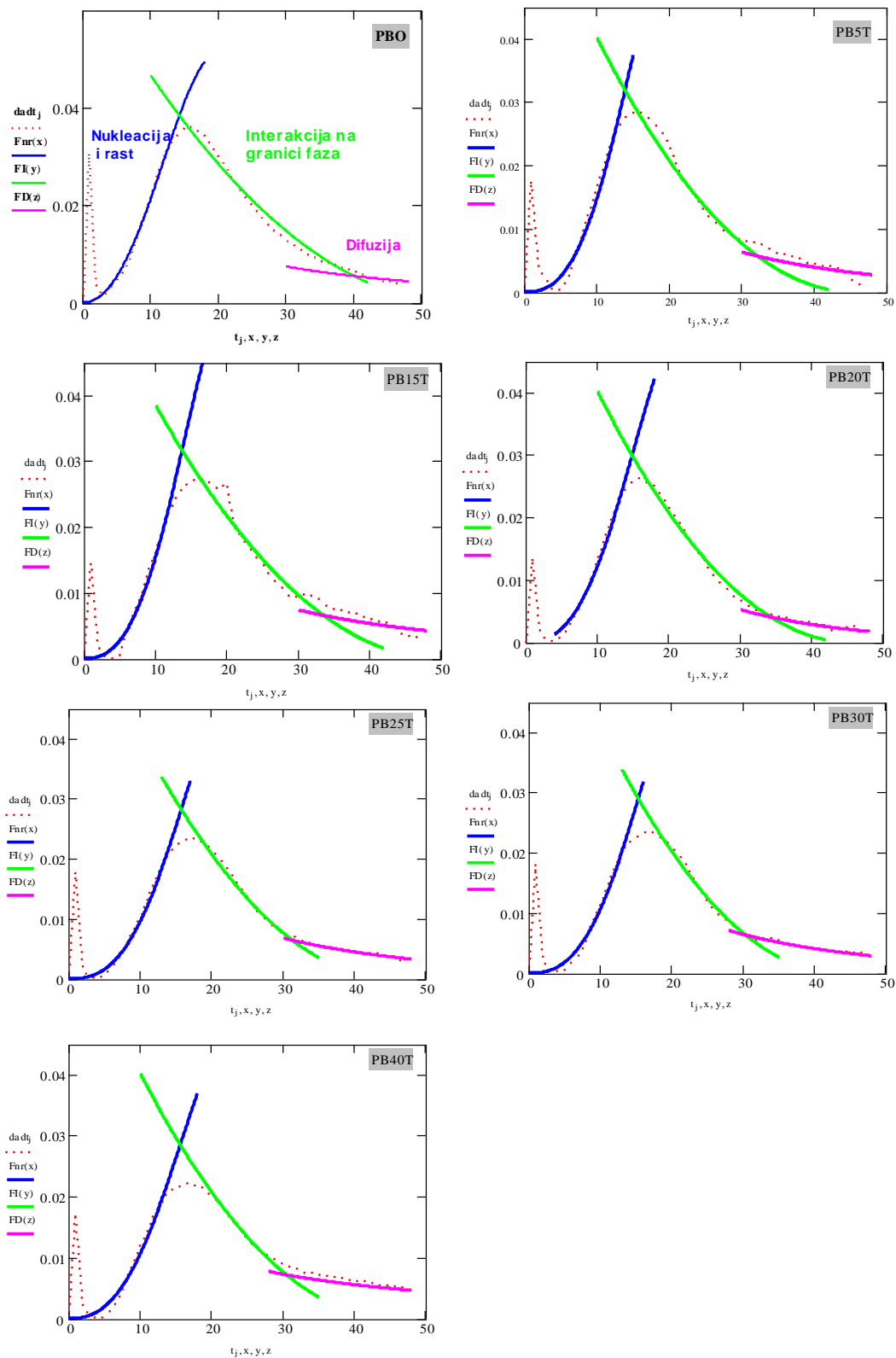
U drugom dijelu hidratacije reakcija na granici faza određuje ukupnu brzinu hidratacije te se opisuje jednačinom (20) u integralnom obliku i jednačinom (21) u diferencijalnom obliku. Dok je u trećoj fazi hidratacije, osnovni proces koji određuje ukupnu brzinu hidratacije, proces difuzije. U integralnom obliku opisuje se jednačinom (22), a u diferencijalnom obliku jednačinom (23). Kada jedan kontrolirajući proces zamjenjuje drugi, njihove brzine ($d\alpha/dt$) moraju biti jednake kao što je prikazano jednačinama (24) i (25). Ovim modelom uz primjenu jednačini (19), (21), (23), (24) i (25) moguće je procijeniti vrijednosti kinetičkih parametara procesa hidratacije u sustavu cement – troska – voda, kao što su: $n, k_{NR}, k_I, k_D, t_{NR-I}$ kao i t_{I-D} . Iz eksperimentalnih α - t podataka određeni su kinetički parametri procesa hidratacije u sustavu cement-voda bez i s dodatkom troske prema pretpostavljenom kinetičkom modelu (NR→I→D) uz pomoć matematičkog programskog paketa Mathcad 2000 Professional. Dobrota slaganja kinetičkog modela s eksperimentalnim α - t krivuljama procijenjena je uvrštavanjem izračunatih kinetičkih parametara (n, k_{NR}, k_I, k_D) i vremena prijelaza jednog procesa u drugi (t_{NR-I} i t_{I-D}) u matematički model. Pripadajući matematički izrazi za α - t funkcije za pojedine kontrolirajuće procese i početni uvjeti koji definiraju odgovarajuće procese prikazani su tablici 12.

Tablica 12. Integralni oblik α - t funkcija, pripadajuće integracijske konstante i početni uvjeti prijelaza jednog procesa u drugi.

| Nukleacija i rast (NR) jednačina (36) | Interakcija na granici faza (I) jednačina (37) | Difuzija (D) jednačina (38) |
|---|---|--|
| $\alpha_{NR} = 1 - e^{-k_{NR} \cdot t_{NR}}$ $0 = t_{NR} \leq t_{NR-I}$ | $C_I = \alpha_{NR-I} + (1 - k_I \cdot t_I)^3$ $\alpha_I = C_I - (1 - k_I \cdot t_I)^3$ $t_{NR-I} \leq t_I \leq t_{I-D}$ | $\alpha_{I-D} = C_I - (1 - k_I \cdot t_{I-D})$ $C_D = \alpha_{I-D} + \left[(1 - k_D \cdot t_{I-D})^3 \right]^2$ $\alpha_D = C_D - \left[\left(1 - (k_D \cdot t_D) \right)^3 \right]^2$ $t_{I-D} \leq t_D \leq \infty$ |

C_I integracijska konstanta definirana uvjetima prijelaza NR→I (početni uvjeti: t_{NR-I} , α_{NR-I}); C_D integracijska konstanta definirana uvjetima prijelaza I→D (početni uvjeti: t_{I-D} i α_{I-D}).

Iz rezultata (slika 23. i tablica 13.) je vidljivo da vrijednost konstante nukleacije i rasta, k_{NR} , iznosi $0,043 \text{ h}^{-1}$ za sustav bez dodatka troske, a za sustav sa 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% troske k_{NR} iznosi između $0,042 - 0,037 \text{ h}^{-1}$. Ove vrijednosti pokazuju da se dodatkom troske smanjuje brzina nukleacije i rasta. Vrijednost eksponenta n , koji je funkcija geometrije rasta kristala iznosi $n=3,064$ za sustave bez dodatka troske te $n= 3,361 - 3,654$ za sustave sa dodatkom troske od 5,15,20,25,30,40 mas.%.



Slika 23. Ovisnost brzine hidratacije ($d\alpha/dt$) o vremenu hidratacije (t), kao i slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom za NR, I i D na područjima u kojima isti procesi dominiraju

Tablica 13. Izračunati kinetički parametri hidratacije u sustavima pasta ($V/C=0,5$) pripremljenih sa cementom tipa CEM I 42,5 R (uz dodatka aditiva za mljevenje HEA 213 Grace u iznosu od 1,9 g/5 kg cementa) i uz zamjenski dodatak troske u iznosima od 0,5,15,20,25,30 i 40 mas.%

| | k_{NR} | n | k_I | t_{NR-I} | k_D | t_{I-D} |
|--------------|----------|-------|-------|------------|----------|-----------|
| PB0 | 0,043 | 3,084 | 0,017 | 11,354 | 0,003892 | 39,50 |
| PB5T | 0,042 | 3,654 | 0,022 | 12,929 | 0,008273 | 32,17 |
| PB15T | 0,040 | 3,361 | 0,020 | 13,090 | 0,004362 | 33,50 |
| PB20T | 0,039 | 3,538 | 0,022 | 13,798 | 0,003100 | 34,25 |
| PB25T | 0,037 | 3,626 | 0,022 | 14,695 | 0,006844 | 31,30 |
| PB30T | 0,038 | 3,608 | 0,023 | 14,284 | 0,007887 | 30,32 |
| PB40T | 0,037 | 3,472 | 0,022 | 14,461 | 0,002631 | 30,48 |

Brzinu procesa interakcije na granici faza opisuje konstanta k_I . Vrijednost konstante k_I u sustavu bez dodatka troske iznosi $0,017 \text{ h}^{-1}$, a sustavima cementnih pasta pripremljenih sa zamjenskim dodatkom troske u iznosu od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% vrijednost konstante k_I je u rasponu od $0,020 \text{ h}^{-1}$ - $0,023 \text{ h}^{-1}$. Iz ovih podataka očitavamo povećanje brzine hidratacije u sustavima sa povećanom količinom dodane troske, kada je proces interakcije na granici faza glavni proces koji utječe na ukupnu brzinu hidratacije. Iz rezultata određivanja vremena prijelaza, t_{NR-I} , jednog kontrolirajućeg procesa u drugi (NR→I) vidljivo je da u sustavima bez dodatka troske vrijeme prijelaza iznosi $t_{NR-I}=11,354 \text{ h}$, dok u sustavima sa dodatkom troske od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% vrijeme prijelaza iznosi t_{NR-I} je pomjereno prema kasnijim vremenskim intervalima i nalazi se u rasponu od 12,929 h do 14,695 h. Produženje vremena trajanja procesa nukleacije i rasta je najvjerojatnije i razlog uočenog porasta tlačnih čvrstoća u sustavima cementnih mortova pripremljenih s zamjenskim dodatkom troske, jer kao najbrži proces od svih ostalih procesa (u toj ranoj fazi je najsporiji) omogućen je veći stupanj hidratacije cementa. U sustavima sa dodatkom troske povećan je period trajanja procesa nukleacije i rasta (NR) nakon čega započinje proces interakcije na granici faza (I) kao kontrolirajući proces ukupne brzine hidratacije.

Nakon procesa interakcije na granici faza slijedi proces difuzije, koji je opisan konstantom k_D . Početak procesa difuzije proizlazi iz uvjeta da su brzine procesa interakcije na granici faza (I) i difuzije (D) međusobno jednake. Vrijeme prijelaza, t_{I-D} , za sustave bez dodatka troske iznosi 39,50 h, dok za sustave sa dodatkom troske od 5, 15, 20, 25, 30 i 40 mas.% taj prijelaz se pomiče prema ranijim periodima hidratacije na 30,32 – 34,25 h što zapravo ide u prilog konstataciji veće aktivnosti u periodu nukleacije i rasta kao i većem stupnju proreagiranoosti tj. većoj razvijenoj gustoći hidratacijskih produkata što doprinosi

ranijem pojavljivanju perioda u kojem je proces difuzije ograničavajući proces za odvijanje procesa hidratacije. Vrijednost konstante difuzije, k_D , iznosi $0,003892 \text{ h}^{-1}$ za sustav bez dodatka troske, PB0, te $0,002631 - 0,008273 \text{ h}^{-1}$ za sustave sa različitom količinom dodane troske, PB5 - PB40. Vrijednosti dobivenih kinetičkih parametara k_{NR} , k_I i k_D kao i vremena prijelaza procesa $NR \rightarrow I$ i $I \rightarrow D$ (t_{NR-I} i t_{I-D}) pokazuju da sustav sa dodatkom troske ima niže vrijednosti k_{NR} , ali je dužina trajanja perioda kada je aktivniji proces nukleacije i rasta ograničavajući proces sveukupne brzine hidratacije znatno duži. Procijenjene vrijednosti k_I u odnosu na sustav bez zamjenskog dodatka troske također, ukazuju da se procesi hidratacije odvijaju brže u odnosu na sustav bez zamjenskog dodatka troske. U konačnici, produženje perioda hidratacije u periodu hidratacije kada je proces nukleacije i rasta ograničavajući proces brzine hidratacije, te povećanja brzine odvijanja procesa u periodu kad je ograničavajući proces interakcija na granici faza dovode do ranijeg pojavljivanja perioda kada je ograničavajući proces, proces difuzije u svim sustavima cementnih pasta sa zamjenskim dodatkom troske u odnosu na cementne paste bez zamjenskog dodatka troske.

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi rezultata koji su dobiveni u eksperimentalnom dijelu rada kao i na osnovi iznesene rasprave mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Korištenje troske kao naknadnog zamjenskog dodatka cementu tipa CEM I 42,5 R ili pak korištenje granulirane troske kao dodatka u fazi meljave klinkera, uz dodatak gipsa i aditiva za poboljšanje meljave u proizvodnji miješanog cementa tipa CEM II B-S 42,5N, u konačnici ne pokazuje bitnu razliku u razvijenim mehaničkim svojstvima u sustavima cementnih mortova
- Dodatak superplastifikatora u sustave cementnih pasta ne utječe na početak kao ni na kraj vezanja, ali ima utjecaja na gustoću paste u periodu od 144-181 minute hidratacije. Vrijeme početka i kraja vezanja u oba sustava pasta je jednako.
- Dodatak superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 u fazi pripreme cementnih mortova u referentni uzorak u iznosu od 0,8 mas.% na masu cementa ima utjecaj na smanjenje potrebe za vodom u iznosu od 22,22 mas.% u odnosu na sustave bez dodatka superplastifikatora.
- Dodatak troske iznad 25 mas.% uz korištenje superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 u fazi pripreme cementnih mortova u referentni uzorak u iznosu od 0,8 mas.% na masu krutog (cement + troska) ima utjecaj na dodatno smanjenje potrebe za vodom koja je u odnosu na referentni uzorak niža za 26,67 mas.% u odnosu na sustave bez dodatka superplastifikatora.
- Aditiv tipa superplastifikatora, BASF Glenium ACE 430, ima značajan utjecaj na vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u sustavima cementnih mortova pripremljenih korištenjem cementa tipa CEM I 425R u odnosu na cementne mortove pripremljene bez dodatka aditiva što je vidljivo već nakon 3 dana hidratacije.
- Povećanje sadržaja zamjenskog dodatka troske na masu cementa tipa CEM I 42,5R u sustavima cementnih mortova (pripremljenih uz korištenje superplastifikatora BASF Glenium ACE 430) do 14 dana hidratacije utječe na niže vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na referentni uzorak morta PB0S.
- Povećanje sadržaja zamjenskog dodatka troske na masu cementa tipa CEM I 42,5R u sustavima cementnih mortova (pripremljenih uz korištenje superplastifikatora BASF Glenium ACE 430) iznad 70 odnosno 90 dana hidratacije postižu više vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na cementne mortove pripremljen bez zamjenskog

dotatka troske. Navedeno je najvjerojatnije posljedica dvostruke uloge troske kao zamjenskog dodatka cementu i to fizikalne i kemijske uloge.

- Utjecaj povećanog zamjenskog dodatka troske u sustavim cementnih pasta na kinetiku hidratacije cementa uočava se na blagom sniženju k_{NR} u svim sustavima sa dodatkom troske u odnosu na referentni. Međutim, značajniji je utjecaj na produženje perioda u kojem je proces nukleacije i rasta ograničavajući proces što najvjerojatnije bitno doprinosi stupnju proreagiranosti cementa. Navedeno je vjerojatno razlog povećanja tlačnih čvrstoća u sustavima cementnih mortova, čvrstoće nakon 14 dana hidratacije.

5. LITERATURA

5. LITERATURA

1. *J. Zelić, Z. Osmanović*, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2014.
2. *P. Krolo*, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala (interna skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, 1999.
3. URL: <https://www.britannica.com/technology/cement-building-material>, (24. listopad 2017.)
4. URL: <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/inorganic/9B.pdf>, (21. kolovoz 2017.)
5. *A. Đureković*, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 2009.
6. *P. Dabić, D. Rušić, R. Krstulović*, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, *Cement Concrete Research*, **30** (2000) 1017-1021, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00293-3.
7. *I. Jelenić, A. Bezjak, M. Bujan*, Utjecaj strukturnih karakteristika dikalcijevog silikata na njegovu aktivnost u procesu hidratacije, *Cement*, **br. 3** (1976).
8. *D. Jozić*, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, *Doktorska disertacija*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
9. URL: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors89/apr89/2_cement.pdf, (20. rujan 2017.)
10. URL: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/IMV_interna_skripta.pdf, (24. listopad 2017.)
11. *M. Ercegović*, Priprava cementa na laboratorijskom kugličnom mlinu s dodatkom aditiva za meljavu, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
12. URL: <https://theconstructor.org/building/manufacture-of-cement/13709/>, (20. kolovoz

- . 2017.)
- 13 N. Lužaić, Toplina hidratacije cementnog materijala, *Diplomski rad*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- 14 Š. Ivana, Utjecaj zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije portland cementa, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
- 15 URL:<https://www.master-builders-solutions.basf.ru/en-cis/products/mastergleniumace/676>, (12. listopad 2017.)