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

Jajetić, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:587341

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

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

ZAVRŠNI RAD

HRVOJE JAJETIĆ

Matični broj: 894

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

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

ZAVRŠNI RAD

HRVOJE JAJETIĆ

Matični broj: 894

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

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

BACHELOR THESIS

HRVOJE JAJETIĆ

Parent number: 894

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

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

Hrvoje Jajetić, matični broj 894

Sažetak:

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

Ključne riječi: toplina hidratacije, zeolit, mikrokalorimetrija, kinetički model, Mathcad

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

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: (21.09.2018.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University od Split

Faculty of Chemistry and Techonology Split

Undergraduate Study of Chemical Techonology

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific filed: Chemical Engineering

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

Mentor: doc.dr.sc. Damir Barbir

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

Hrvoje Jajetić, parent number 894

Abstract:

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

Keywords: heat hydration, zeoilite, microcalorimetry, kinetic model, Mathcad

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

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Ph. D. Pero Dabić, Full prof. – chair person

2. Ph. D. Miroslav Labor – Associate prof. - member

3. Ph. D. Damir Barbir – Assistant prof. - supervisor

Defence date: September, 21th 2018.

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

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

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

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

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

ZADATAK ZAVRŠNOGA RADA

- Pripremiti portland cement CEM I i prirodni zeolitni tuf zasićen cinkovim ionima. Također, pripremiti 4%-tnu otopinu superplastifikatora Kemament L10.

- Izvršiti mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije portland cementa CEM I pri 20 °C i V/C = 0,5.

- Odrediti toplinu hidratacije portland cementa CEM I pri 20 °C i V/K= 0,5 uz dodatak 5, 10, 15, 20, 25, 30 mas. % zasićenog zeolitnoga tufa.

- Pomoću računalnoga programa „Hidratacija cementa“ izračunati toplinu hidratacije, brzinu oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti nakon 48 sati hidratacije.

- Pokazati kinetički model hidratacije cementa uz dodatak zasićenoga zeolita te približno odrediti kinetičke parametre sa slike.

- Dobivene rezultate obraditi, prikazati tabelarno i grafički te izvesti valjane zaključke.

SAŽETAK

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

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

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

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

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

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

SUMMARAY:

This work examines the influence of addition of admixture and zeolite saturated with zinc on early hydration of Portland cement at 20℃ and water/cement ration, w/c = 0.5 and water/sold ratio, w/s = 0.5.

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

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

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

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

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO **2**
1.1 Cement **3**
1.1.2. Silikatni ili portland cement 4
1.2 Hidratacija i vezivanje cementa **8**
1.2.1. Hidratacija portland cementa 8
1.3. Dodaci cementu **11**
1.3.1. Zamjenski dodaci 11
1.3.2. Vapnenac kao dodatak cementu 12
1.3.3. Granulirana troska visoke peći, GTVP, kao dodatak cementu 12
1.3.4. Silicijska prašina, SiO_2, kao dodatak cementu 13
1.3.5. Zeolit kao dodatak cementu 14
1.4. Superplastifikatori **18**
1.4.1. Kemijski tipovi superplastifikatora 18
1.4.2. Mehanizam djelovanja superplastifikatora ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.5.3. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa 17
1.5. Metode praćenja hidratacije cementa ..... Error! Bookmark not defined.
1.5.1. Mikrokalorimetrija 18
1.6. Kinetički model **19**
1.6.1. Približno određivanje kinetičkih parametara: 19
2. EKSPERIMENTALNI DIO 23
2.1 Cilj rada **24**
2.2. Karakterizacija uzoraka **24**
2.2.1. Prirodni zeolit 25
2.2.2 Portland cement, CEM I 42,5 R 24
2.3. Priprema uzoraka za mikrokalorimetrijsko mjerenje **26**
2.4. Aparatura za provedbu diferencijalne mikrokalorimetrije **26**
3. REZULTATI I RASPRAVA **24**
4. ZAKLJUČCI **51**
5. LITERATURA **52**

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

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

SiO_2 ----------> silicijska prašina

GTVP ---------> granulirana troska visoke peći

C ----------> CaO

Ṡ ----------> SO_3

A ----------> Al_2O_3

F ----------> Fe_2O_3

H ----------> H_2O

C_3S ---------> $3CaO°SiO_2$ (trikalcij silikat) – alit

C_2S ---------> $2CaO°SiO_2$ (dikalcij silikat) – belit

C_3A --------> $3CaO°Al_2O_3$ (trikalcij aluminat) – aluminatna faza

C_4AF ------> $4CaO°Al_2O_3°Fe_2O_3$ (tetrakalcij aluminat ferit) – aluminat feritna faza

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

CH --------> $Ca(OH)_2$ – kalcijev hidroksid

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

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

UVOD

U graditeljskoj praksi, naziv cement koristi se kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ta svojstva očituju se vezivanjem i pod vodom pri čemu se najčešće misli na beton ili mort kao cementne kompozite. Ova hidraulična svojstva posljedica su reakcija hidratacije njegovih sastojaka pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su C-S-H, C_3A, C_4AF te spojevi sa sulfatima.[1]

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

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

1.OPĆI DIO

1.1 Cement

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

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

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

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

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

Tablica 1. Prikaz normi za cement CEM I, EN 197-1[3]

Kemijska svojstva cementa	***Zahtjev EN197-1***
Sadržaj sumpora (SO_2)	< 4,0%
Sadržaj klorida	< 0,1%
Gubitak žarenja	< 5,0%
Netopljivi ostatak	< 5,0%
Fizikalna svojstva cementa	
Početak vezivanja (min)	> 60,0
Stabilnost	< 10,0
Mehanička svojstva cementa	
Čvrstoća na tlak – 2d (MPa)	> 20,0
Čvrstoća na tlak- 28d (MPa)	> 42,56 – 2,5

1.1.2. Silikatni ili portland cement

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

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

Vapnena komponenta: glinena komponenta =3:1

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

imati jednu komponentu bogatu vapnom i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom glinene komponente, najčešće vapnenac i glina odnosno lapor.[2]

Vapnenac i glina sastoje se uglavnom od kalcijeva karbonata ($CaCO_3$) i oksida silicija (SiO_2), aluminijevog oksida (Al_2O_3) i željezovog oksida (Fe_2O_3). Vapnenac je po kemijskom sastavu kalcijev karbonat.

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

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

Proces proizvodnje portland cementa sastoji se od nekoliko faza:[1, 4]

- prvo se vapnenac i glina, kao osnovne sirovine, usitne i homogeniziraju,

- homogenizirana miješavina se uvodi u predkalcinatore pa u rotacijsku peć uz postupno zagrijavanje, voda ishlapi, dolazi do razlaganja karbonata prema reakciji:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad (1)$$

Nastali CO_2 se otplini iz peći.

- zatim dolazi do procesa sinteriranja pri temperaturi 1350-1450 °C, a miješavina prelazi u kalcij silikate i kalcij aluminate te manji dio u druge spojeve,

- tako nastali cementni klinker nakon izlaska iz rotacijske peći se hladi, te se uklanja slobodno vapno,

- ohlađeni klinker se zatim, uz dodatak gipsa (kalcijeva sulfata), melje i time istovremeno homogenizira u sitnu prašinu koja predstavlja konačni proizvod, portland cement.

Glavni sastojci portland cementa prikazani su u tablici 2

Tablica 2. Glavni sastojci portland cementa[2]

Mineral	***Kratica***	***Naziv***
$3CaO°SiO_2$	C_3S	trikalcijev silikat
$2CaO°SiO_2$	C_2S	dikalcijev silikat
$3CaO°Al_2O_3$	C_3A	trikalcijev aluminat
$4CaO°Al_2O_3°Fe_2O_3$	C_4AF	tetrakalcijev aluminat ferit

Osim ova četiri glavna sastojka (minerali klinkera) u portland cementu postoje i male količine alkalijskih oksida (Na_2O i K_2O), magnezijeva oksida (MgO), gipsa ($CaSO_4$) dodanog prilikom mljevenja te oko 2 mas. % drugih manje važnih spojeva. Ova četiri glavna sastojka portland cementa su nositelji svojstava cementnog veziva, a u tablici 3 prikazana su njihova osnovna svojstva.

Tablica 3. Osnovna svojstva vezivnih minerala cementnog klinkera (cementa)[2]

Sastojak	***Utjecaj na svojstva***
C_3S – alit	- vrlo brzo hidratizira i očvršćava, - doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije), - za cemente većih ranih čvrstoća treba povećati količinu C_3S
B-C_2S – belit	- sporo hidratizira i očvršćava, - utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije), - za cemente niske topline hidratacije treba povećati količinu C_2S
C_3A – aluminatna faza	- doprinosi ranoj čvrstoći (velika toplina hidratacije), - reakcijom sa sulfatima stvara etringit, što je nepoželjno, - za sulfatnootporne cemente treba smanjiti količinu C_3A
C_4AF – aluminat-feritna faza	- nema značajnijeg utjecaja na svojstva, - utječe jedino na boju cementa (više C_4AF → sivi cement, manje C_4AF → svjetliji cement)

Od glavnih sastojaka sirovine CaO je izrazito bazičan i u relativno malim količinama, ako nije vezan, može izazvati nepostojanost volumena cementa, SiO_2 je izrazito kiseo, a Al_2O_3 i Fe_2O_3 su također kiselog karaktera u odnosu na vapno.

1.2 Hidratacija i vezivanje cementa

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

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

1.2.1. Hidratacija portland cementa

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

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

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

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

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

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

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

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

Hidratacija C_3S ili alita:

$$2(3CaO°SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO°2SiO_2°3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (2)$$

Hidratacijom dolazi do povećanja topline te do promjene pH vrijednosti.

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

Hidratacija C_2S ili belita (β-C_2S):

$$2(2CaO°SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO°2SiO_2°3H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Hidratacija C_3A:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (4)$$

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

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \quad (5)$$

a u prisutnosti i gipsa uz vapno, C_3A hidratizira stvarajući etringit:

$$C_3A + 26H + 3C\dot{S}H_2 \rightarrow C_6AS_3H_{32} \quad (6)$$

Hidratacija C_4AF:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad (7)$$

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

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3CSH_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(CS)_3H_{32} \quad (8)$$

Af_t-faza

Kad se utroši sav gips, $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s Af_t-fazom dajući monosulfatnu fazu:

$$2C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} + C_3A_{0,5}F_{0,5}(CS)_3H_{32} \rightarrow 3(C_3A_{0,5}F_{0,5}CSH_{12}) + 2CH + 20H \quad (9)$$

Af_m-faza

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

1.3. Dodaci cementu

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

1.3.1. Zamjenski dodaci

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

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

Mineralni, zamjenski dodaci mogu se podijeliti na prirodne materijale: pucolani, diatomejske zemlje, vulkanske pepele i industrijske materijale: leteći pepeli, troska visokih peći, filtarska SiO_2 prašina, pepeo rižinih ljuski itd. Obzirom na tip reakcije koja se javlja u procesu hidratacije i vezanja, ovi zamjenski dodaci se svrstavaju u nekoliko grupa:

- dodaci koji posjeduju potencijalno hidraulično svojstvo za koje je potreban aktivator (troske visokih peći)

- dodaci koji posjeduju djelomično hidraulično svojstvo, ali i pucolansko svojstvo (leteći pepeli s viskom sadržajem CaO)

- dodaci s visokom pucolanskom aktivnošću (filtarska SiO_2 prašina, pepeo rižinih ljuski)

- dodaci koji predstavljaju normalne pucolane

- zeoliti

- različite mineralne tvari (sporo ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski ili pepeli termoelektrana i dr.

1.3.2. Vapnenac kao dodatak cementu

Vapnenac ($CaCO_3$) je prirodni materijal, jeftin izvor sirovine, smanjuje potrebu za vodom te poboljšava početnu čvrstoću. Sve više se upotrebljava u graditeljstvu. Kao dodatak je praktično inertan, ali djeluje fizikalno na svojstva betona. Koristi se kao mineralni dodatak, nadomjestak za leteći pepeo i trosku, ukoliko postoji nedostatak istih. Prilikom dodavanja treba uzeti u obzir njegova fizikalna svojstva (oblik, finoća mliva, granulometrijski sustav i sl.) i fizikalno-kemijska svojstva (hidrauličke reakcije, zeta potencijal).

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

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

- povećava savojnu čvrstoću

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

1.3.4. Silicijska prašina, SiO_2, kao dodatak cementu

Prema europskoj normi ENV 206, filtarska SiO_2 prašina svrstava se u pucolanske aktivne dodatke za beton i to one tipa II (poculanski materijali ili materijali s latentnim hidrauličnim svojstvima). Općenito filtarska SiO_2 prašina može se promatrati i kao mineralni dodatak za beton.[2]

Silicijska prašina utječe na:

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

Filtarska SiO_2 prašina iz proizvodnje Si-metala ili proizvodnje FeSi-legura s velikim postotkom silicija, redovito je vrlo aktivan poculanski materijal. Aktivnost ovih materijala može se promatrati preko dvaju mehanizama njihovog djelovanja u reakcijskom sustavu cement-voda: učinkom poculanske reakcije i učinkom sitnih čestica.

Poculanska reakcija između reaktivnog SiO_2 i vodene otopine $Ca(OH)_2$ može se opisati jednadžbom:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow \text{kalcij-silikat-hidrat} \qquad (10)$$

ili simbolima:

$$C + S + H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H \qquad (11)$$

Analogna poculanska reakcija zbiva se i u porland cementnim kompozitima s dodatkom primjerice letećih pepela ili nekog drugog prirodnog ili industrijskog poculana, odnosno sastojaka koji sadrži reaktivni SiO_2.

Drugi mehanizam vezan je za učinke sitnih čestica SiO_2 prašine ili CSF-a. Čestice silikatne prašine djeluju kao nukleacijske jezgre i/ili zapunjavaju unutrašnju strukturu cementnog kompozita.

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

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

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

1.3.5. Zeolit kao dodatak cementu

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

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

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

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

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

1.4. Superplastifikatori

1.4.1. Općenito

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

poboljšanje obradljivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini ili koji istodobno izaziva oba učinka.[2]

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

1.4.2. Kemijski tipovi superplastifikatora

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

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

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

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

1.4.3. Mehanizam djelovanja superplastifikatora

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

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

Kapilarne sile (za čestice veličine otprilike 1 do 0,1 mm) imaju istaknutu ulogu u kapilarama koje nastaju nakon miješanja cementa s vodom toliko dugo dok u pasti nema suviška vode. Kapilarne sile osnova su za postojanje koherentne mase. Flokulacijske se sile pojavljuju zbog toga što je površina kristalnih tvari električki nabijena, pa se mjesta suprotnih naboja, ako dođu dovoljno blizu, privlače. Flokulacija je pojačana tekućinama koje imaju moć ionizacije.[2]

1.4.4. Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa

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

Općenito je prihvaćena spoznaja da superplastifikatori na bazi SMF-a i SNF-a usporavaju hidrataciju trikalcij-aluminata. U prisutnosti SMF-a ona je u prvih nekoliko sekundi čak i brža zbog bolje disperzije čestica, a poslije je usporena. Efekt usporene C_3A hidratacije povezuje se s usporenom konverzijom etringita u monosulfat.

U pastama normalnoga omjera vode i cementa rana hidratacija alita također se usporava uz superplastifikator tipa SMF. Za C-S-H fazu formiranu poslije 28 dana u prisutnosti superplastifikatora nađen je niži omjer C/S, a snimke skening elektronskim mikroskopom pokazale su da C-S-H produkt ima i kompaktniju strukturu. Veličina je $Ca(OH)_2$ kristala uz superplastifikatore smanjena. Poboljšanje disperznosti anhidritnih čestica veziva djelovanjem superplastifikatora ima posebnu važnost kod cementnih kompozita s niskim omjerom v/c, jer bolja disperzija pridonosi povećanju stupnja hidratiziranosti veziva. Potvrda je tome i viša temperatura, kao posljedica veće hidratiziranosti čestica, koja je izmjerena u portland-cementnoj pasti s dodatkom superplastifikatora melaminskog tipa.[2]

1.5. Metode praćenja hidratacije cementa

1.5.1. Mikrokalorimetrija

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

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

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

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

1.6. Kinetički model

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

1.6.1. Približno određivanje kinetičkih parametara:

Nukleacija i rast

$$Fnr(x) := n°Knr^{n°}(x)^{n-1°}\exp[-[Knr^{N°}(x)^{n}]] \quad (12)$$

gdje je:

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

n – parametar geometrijskog rasta kristala

Interakcije na granici faza

$$Fi(y) :=3°Ki*(1-Ki°y)^{2} \quad (13)$$

gdje je Ki – konstanta interakcije na granici faza, µm/h

Difuzijski proces

$$Fd(z) :=[\frac{3°Kd\left(1-\sqrt{Kd°z}\right)2}{2°\sqrt{Kd°z}}] \quad (14)$$

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

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Cilj rada

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

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

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

2.2. Karakterizacija uzoraka

U radu su korišteni slijedeće kemikalije:

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

2.2.1 Portland cement, CEM I 42,5 R

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

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

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

Sastojak	**Udjel sastojka mas. %**	**Fizikalno svojstvo i mjerna veličina**	**Iznos**
SiO_2	26,53	Specifična površina po Blaine-u,	
Al_2O_3	5,42	cm^2/g	3300
Fe_2O_3	2,82	Standardna konzistencija, mas. %	26
CaO	68,44	Početak vezanja, min	85
MgO	1,77	Kraj vezanja, min	150
SO_3	3,00	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
K_2O_3	1,89	- na 3 dana	6,52
Ti	0,37	- na 28 dana	8,44
Mn_2O_3	0,12	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
Cr_2O_3	0,04	- na 3 dana	33,50
Gubitak žar.	0,04	- na 28 dana	50,70

2.2.2. Prirodni zeolit

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

Tablica 5. *Kemijski sastav prirodnog zeolita*

Sastojak	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Gub. žar.
Udjel sastojka mas. %	64,93	13,39	2,07	2,40	1,30	2,00	1,08	9,63

2.2.3. Kemament L10

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

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

2.3. Priprema uzoraka za mikrokalorimetrijska mjerenja

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

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

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

2.4. Aparatura za provedbu diferencijalne mikrokalorimetrije

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

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

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

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

$$Q(t)=Q_{1(t)}+Q_{2(t)} \tag{15}$$

gdje je :

Q(t)-ukupna oslobođena toplina tijekom procesa hidratacije

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

Može se prikazati izrazom:

$$Q_{1(t)} = \frac{C_p}{g_\emptyset} \times \Delta(t) \tag{16}$$

$Q_2(t)$ - toplina koja se izmijeni s okolinom. Može se prikazati kao

$$Q_{2(t)} = \frac{C_p}{g_\emptyset} \times \beta \times S \times P_{(t)} \tag{17}$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu dobivamo:

$$Q_{(t)} = \frac{C_p}{g_\emptyset} \times \Delta(t) + \frac{C_p}{g_\emptyset} \times \beta \times S \times P_{(t)} \tag{18}$$

gdje je:

C_p - toplinski kapacitet mjernog sustava , J/°C , a izražava se izrazom

$C_p = C_p(p) + C_p(cem) + C_p(H_2O) + C_p(PE) + C_p(Al)$ (19)

U kojem je:

$C_p(p)$ - toplinski kapacitet praznog uređaja, J/°C,

$C_p(cem)$, $C_p(H_2O)$, $C_p(PE)$, $C_p(Al)$ - toplinski kapacitet cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose:

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

$C_p(H_2O) = m_{H2O} \cdot c_p(H_2O)$ $c_p(H_2O) = 4{,}186$ J/g°C (21)

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

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

gdje je :

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

$g_\emptyset$ - faktor proporcionalnosti, µV/° C

ß - konstanta hlađenja, min^{-1}

Δ(t) - izmjerena vrijednost naponske veličine

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

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

S - faktor površine, koji ovisi o brzini pomaka papira i mjernom području zapisa, μV min cm^{-2} .

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

$$q_{(t)} = \frac{Q_{(t)}}{m} \tag{24}$$

gdje je :

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

m - masa ispitanog uzorka (cement+zeolit)

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

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

$$\alpha = \frac{Q_{(t)}}{Q_{UK}} \tag{25}$$

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

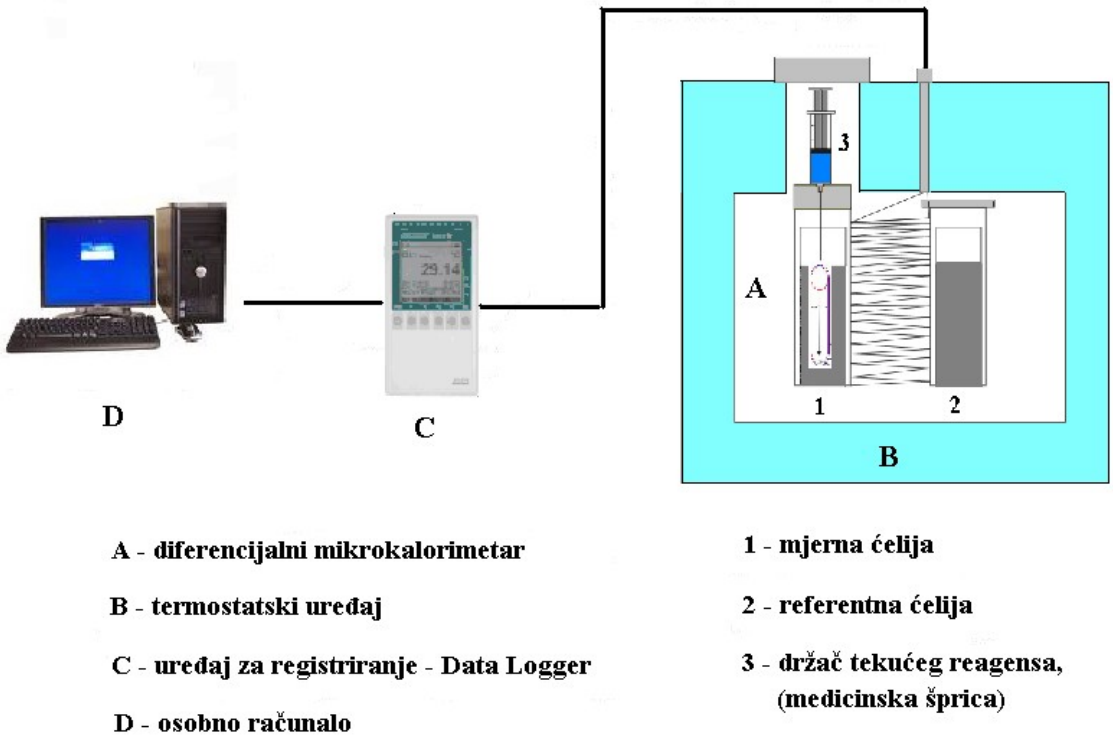
$$Q_{72} = Quk \tag{26}$$

Odnosno stupanj proreagiranosti a :

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

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

Mikrokalorimetrijska metoda se još koristi i za određivanje tremodinamičkih veličina kao što su promjenjena entalpije ΔH, promjena slobodne energije ΔG i promjena entropije ΔS.



Slika 1. *Aparatura za praćenje razvijanja topline hidratacije*

3. REZULTATI I RASPRAVA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

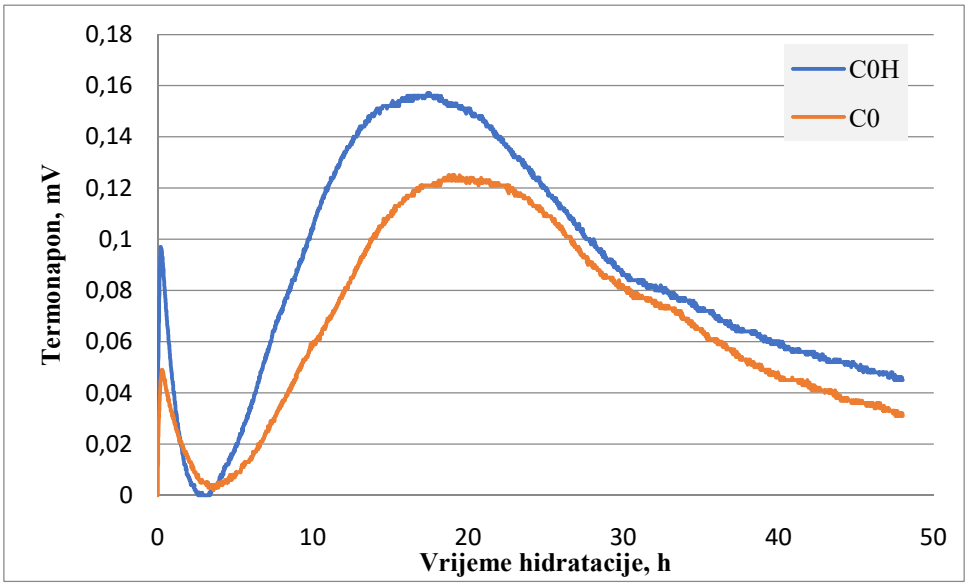
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidr.	Brzina oslo. topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0	0	0
1	48	2,8652	2,8652	0,0102
2	22	3,5916	0,7264	0,0128
3	14	4,1583	0,5667	0,0149
4	12	4,7034	0,5451	0,0168
5	16	5,5117	0,8084	0,0197
6	22	6,6293	1,1176	0,0237
7	29	8,0914	1,4621	0,0289
8	34	9,7664	1,675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

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

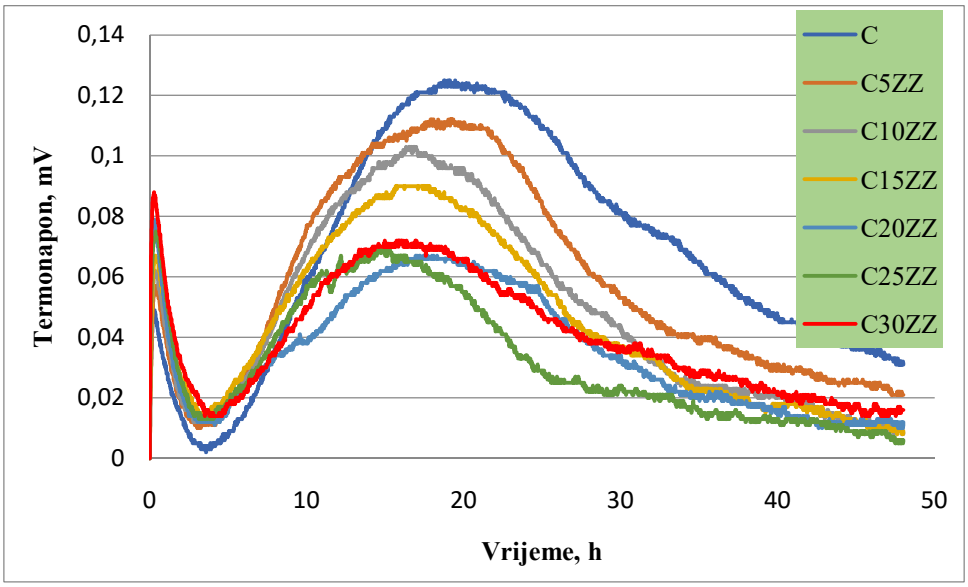
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidr.	Brzina oslo. topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0	0	0
1	55	3,283	3,283	0,0117
2	25	4,1029	0,8199	0,0147
3	15	4,6926	0,5897	0,0168
4	14	5,3449	0,6523	0,0191
5	19	6,3079	0,963	0,0225
6	24	7,5082	1,2003	0,0268
7	30	9,0055	1,4973	0,0322
8	41	11,0861	2,0806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

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

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



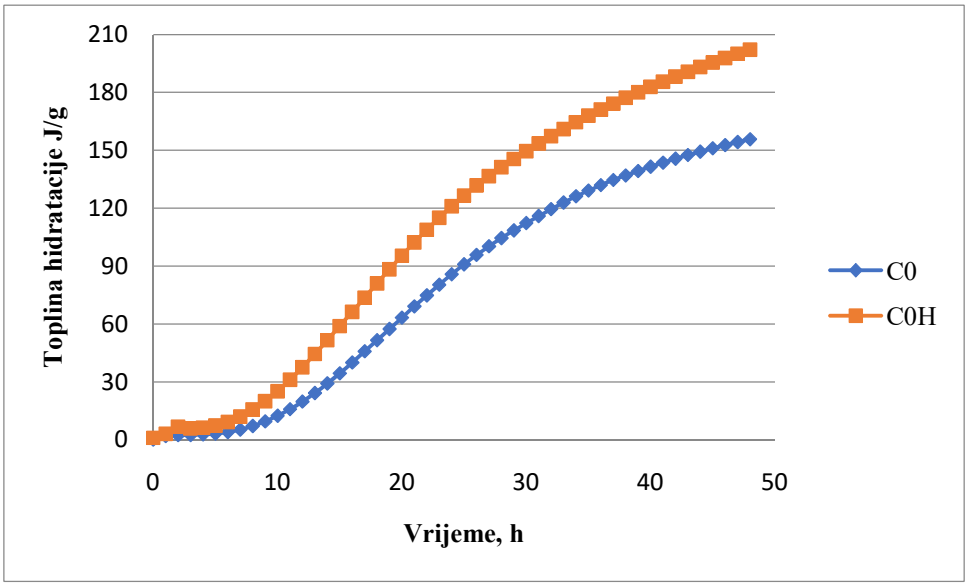
Slika 2. *Prikaz rezultata termonapona čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4 % aditiva*



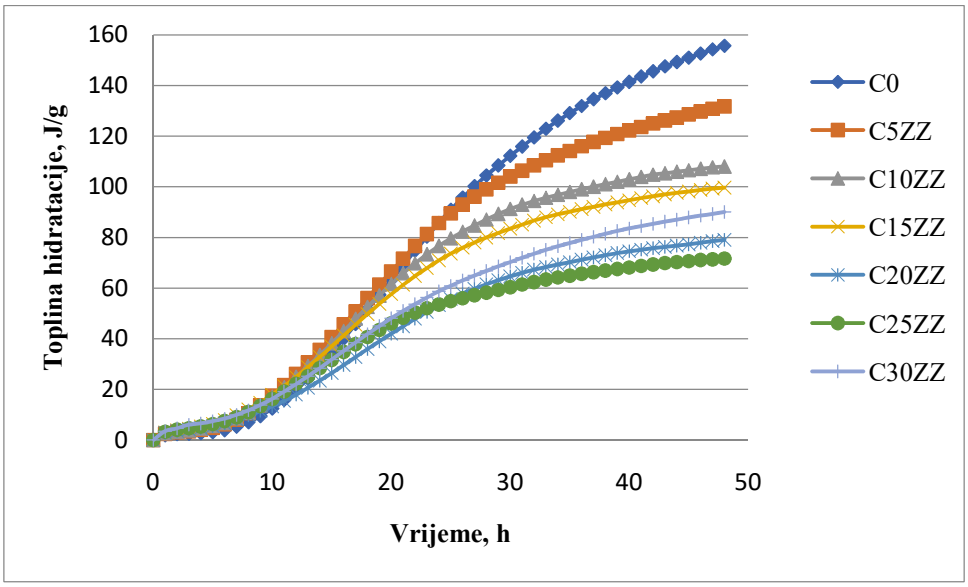
Slika 3. *Prikaz rezultata termonapona portland cementa uz dodatak različitih mas.% zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva*

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

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



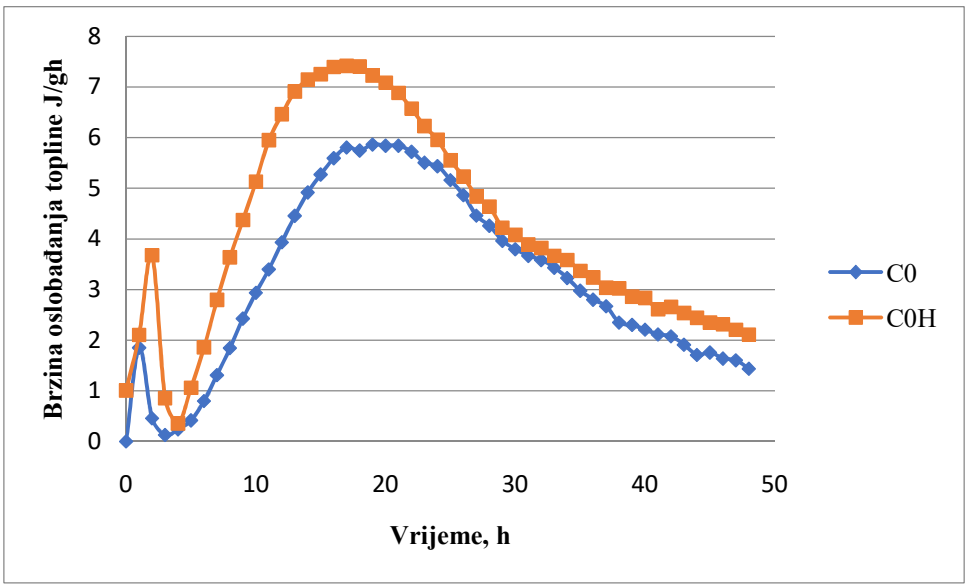
Slika 4. *Prikaz rezultata topline hidratacije čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4 % aditiva*



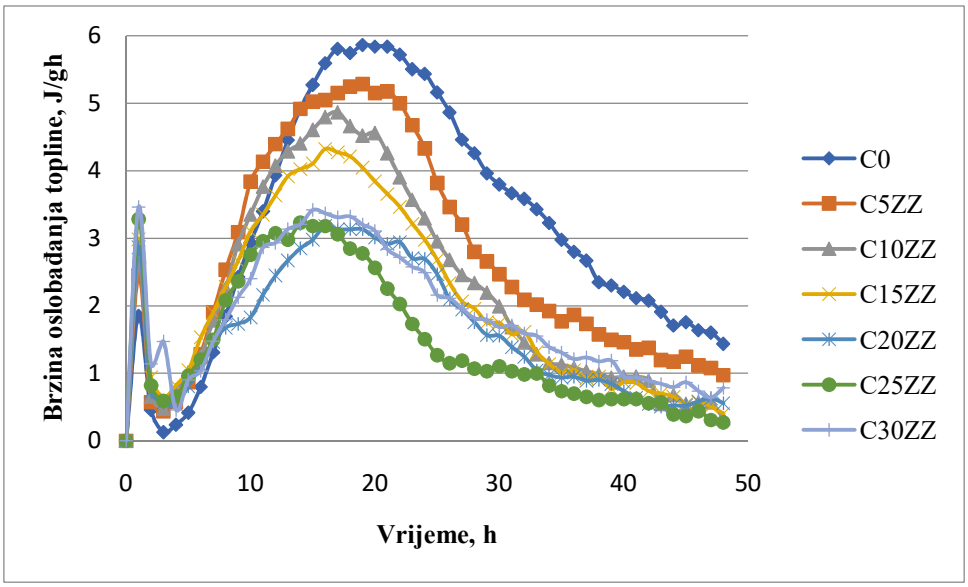
Slika 5. *Prikaz rezultata topline hidratacije portland cementa uz dodatak različitih mas. % zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva*

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

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

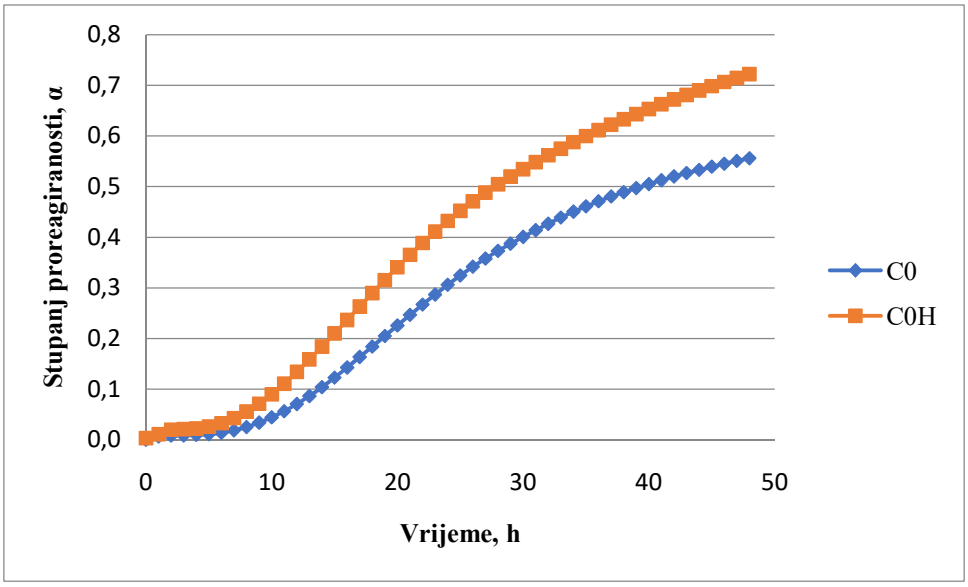


Slika 6. *Prikaz rezultata brzine oslobađanja topline čistog portland cementa bez i uz dodatak 0,4% aditiva*

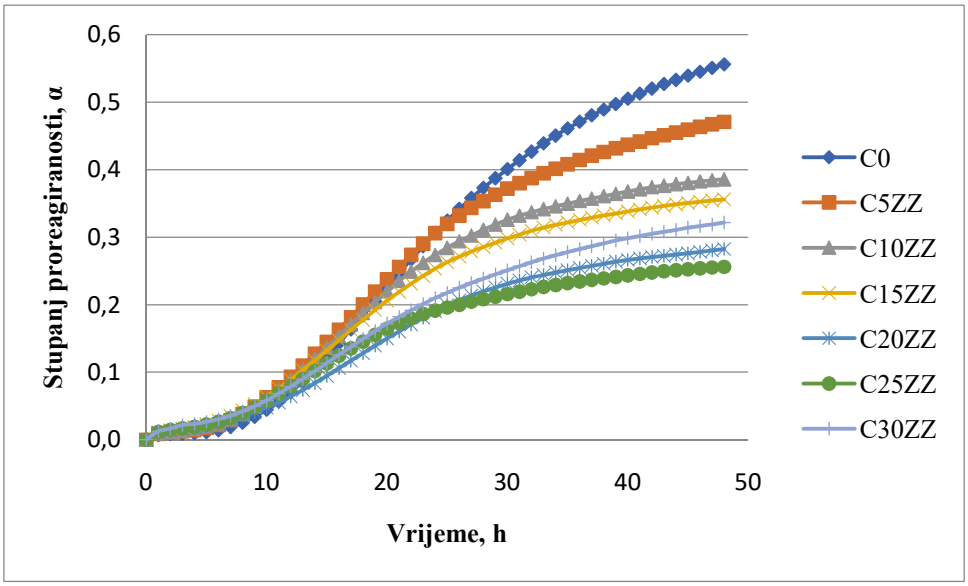


Slika 7. *Prikaz rezultata brzine oslobađanja topline portland cementa uz dodatak različitih mas. % zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva*

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



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



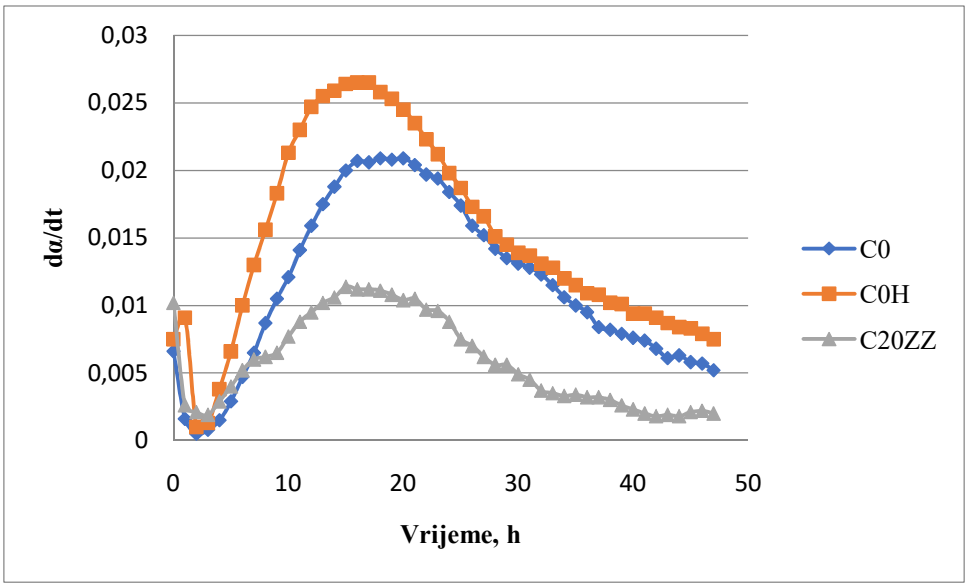
Slika 9. *Prikaz rezultata stupnja proreagiranosti portland cementa uz dodatak različitih mas.% zeolitnoga tufa i 0,4% aditiva*

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

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

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

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



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

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

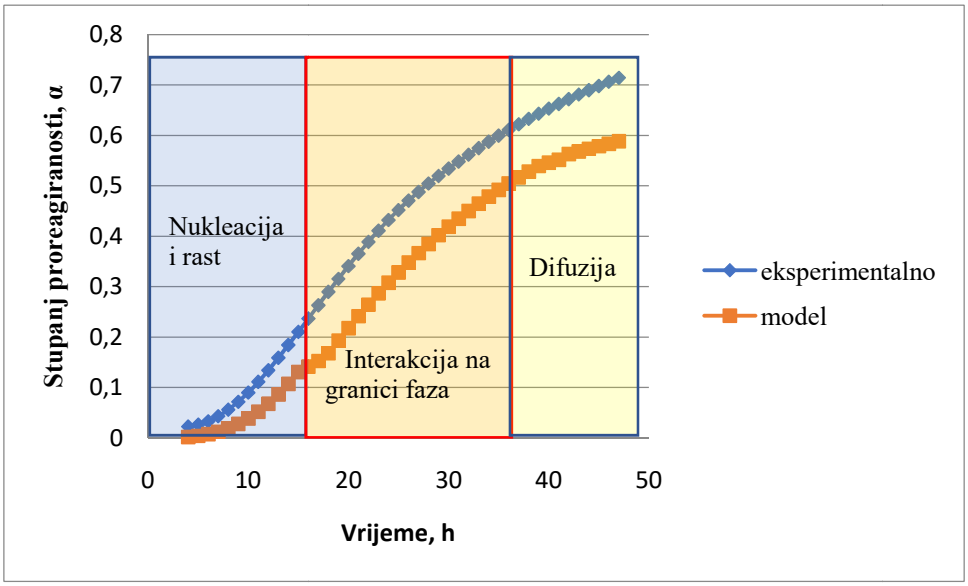
Na osnovi pretpostavljena modela moguće je procijeniti vrijednosti kinetičkih parametara procesa hidratacije u sustavu bez i s aditivom, te 20 mas. % zeolitnoga tufa, kao što su Knr, n, Ki, Kd, te vrijeme t_{NR-I}, te t_{I-D}. Procijenjene vrijednosti kinetičkih parametara prikazane su u tablici 15.

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

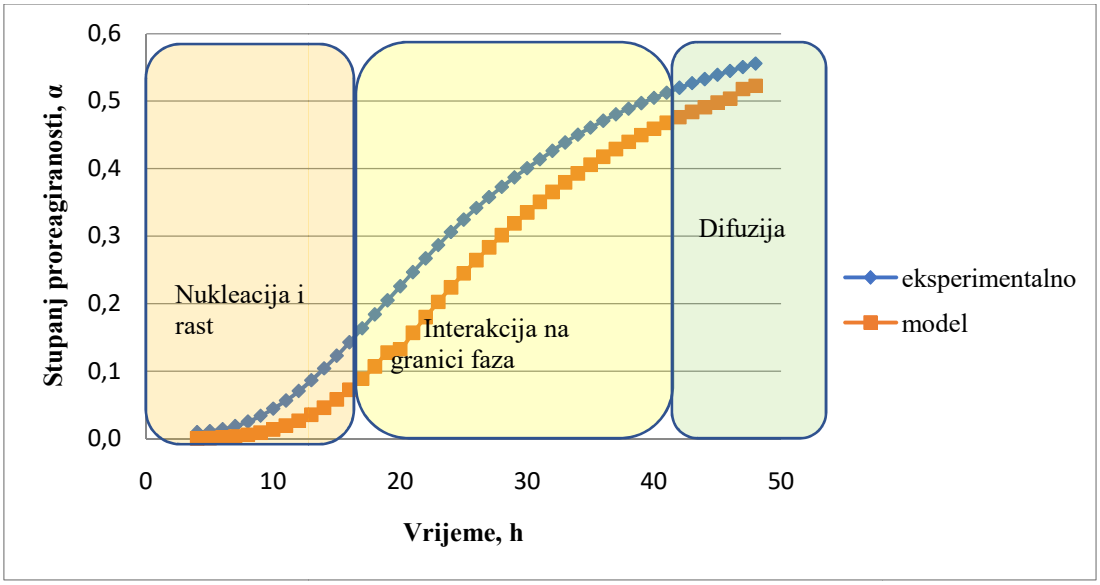
Kinetički parametri	C0H	C0	C20ZZ
n	2,87	3,05	2,20
Knr, h^{-1}	0,036	0,031	0,020
Ki, h^{-1}	0,0136	0,0158	0,0270
Kd, h^{-1}	0,0027	0,0025	0,0002
t_{NR-1}, h	13	16	19
t_{I-D}, h	36	42	36

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

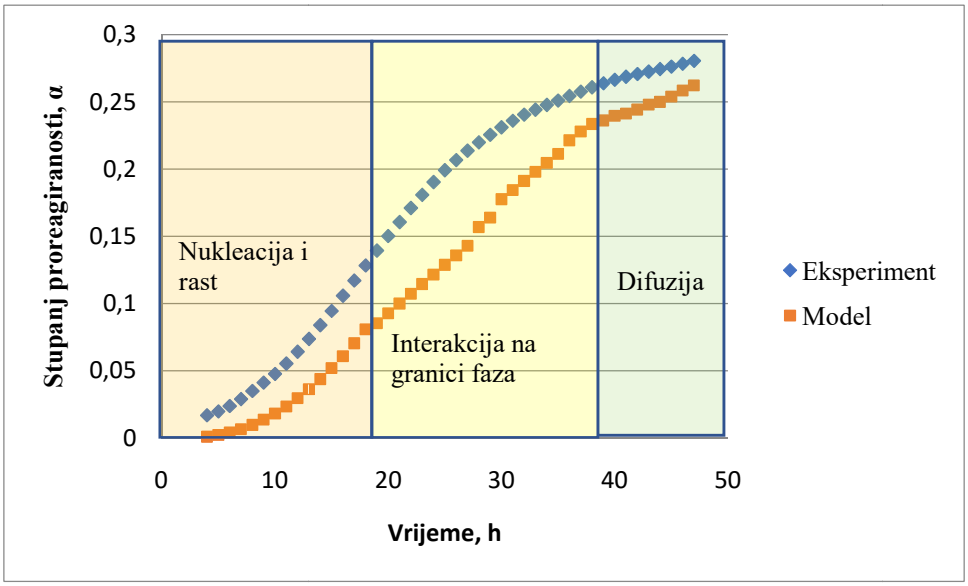
Na slikama 11, 12, 13 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata stupnja proreagiranosti s pretpostavljenim kinetičkim modelom uzoraka bez i s dodatkom aditiva, te uz dodatak 20 mas. % zeolitnog tufa..



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



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



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

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

4. ZAKLJUČCI

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

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

5. LITERATURA

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