

# Hidratacija kalcij sulfoaluminatnog cementa u sustavima pasta i suspenzija

---

**Brnić, Mira**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:834087>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**HIDRATACIJA KALCIJ SULFOALUMINATOG CEMENTA U  
SUSTAVIMA PASTA I SUSPENZIJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIRA BRNIĆ**

**Matični broj: 261**

**Split, listopad 2021.**



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

**HIDRATACIJA KALCIJ SULFOALUMINATOG CEMENTA U  
SUSTAVIMA PASTA I SUSPENZIJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIRA BRNIĆ**  
**Matični broj: 261**  
**Split, listopad 2021.**

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

**HYDRATION OF CALCIUM SULFOALUMINATE CEMENT IN THE  
SYSTEM OF PASTE AND SUSPENSION**  
**DIPLOMA THESIS**

**MIRA BRNIĆ**  
**Parent number: 261**  
**Split, October 2021.**

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 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi:

## HIDRATACIJA KALCIJ SULFOALUMINATOG CEMENTA U SUSTAVIMA PASTA I SUSPENZIJA

Mira Brnić, 261

**Sažetak:** Kalcij sulfoaluminatni cement (CSA), je alternativa portland cementu (OPC). Tehnologija proizvodnje CSA karakterizirana je manjom emisijom ugljikovog dioksida, nižim temperaturama proizvodnje te mogućnošću korištenja otpadnog materijala kao sirovine. CSA u odnosu na OPC, razvija veće rane čvrstoće, brže očvršćava i posjeduje bolja antikorozivna svojstva. U ovom radu istraživana su hidratacijska svojstva tržišno dostupnog cementa Ali Pre Green (Italcementi, Heidelberg Cement Group). Hidratacija cementa je provedena u sustavu cementnih pasta s vodocementnim omjerom ( $v/c = 0,31$  i  $0,5$ ) i suspenzija ( $v/c = 4$ ). Hidratacijom nastale faze određene su termogravimetrijom (TG / DTG-DTA) i difrakcijom X-zraka na prahu (XRD). Istraživanje sustava cementnih suspenzija i pasta ukazuje na vrlo visoku hidratacijsku aktivnost do 48 sati u sustavima pasta i do 24 sata u vodenim suspenzijama. Ukupna oslobođena toplina hidratacije usporediva je s vrijednostima za OPC, dok je glavni produkt hidratacije u vodenim suspenzijama etringit.

**Ključne riječi:** Kalcij sulfoaluminatni cement, CSA, kalorimetrija, TG, XRD, FTIR

**Rad sadrži:** 47 stranica, 27 slika, 11 tablica, 29 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof.dr.sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. doc.dr.sc. Mario Nikola Mužek – član
3. prof.dr.sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: 21. listopada 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** 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, electronic session no.6. (December 15th and 16th 2020.)

**Mentor:** Ph. D. Dražan Jozić, Full professor

**Technical assistance:**

### HYDRATION OF CALCIUM SULFOALUMINATE CEMENT IN THE SYSTEM OF PASTE AND SUSPENSION

Mira Brnić, 261

**Abstract:** Calcium sulfoaluminate cement (CSA) is a sustainable alternative to Ordinary Portland Cement (OPC). The producing technology of CSA is characterised by lower carbon dioxide emission, lower temperature for producing clinker and the possibility to reuse waste materials as raw materials in the production process. CSA has an advantage compared to the OPC, such as higher early strength, faster hardening, and better anti-corrosion properties. In this paper, research is focused on the hydration on the market commercially available Ali Pre Green as CSA cement (Italcementi, Heidelberg Cement Group). Hydration of cement was carried out in a system of cement pastes with a ratio of water/cement = 0.31 (w/c) and suspension (w/c = 4). The content of the hydration product was determined by thermal methods (TG / DTG-DTA), X-ray diffraction (XRD). Research on cement paste and suspension systems indicates very high hydration activity of up to 48 hours in paste systems and up to 24 hours in aqueous suspensions. The total heat of hydration released is comparable to the values for OPC until the main product of hydration in the system of water suspension is Ettringite.

**Keywords:** Calcium sulfoaluminate cement, CSA, Calorimetry, TG, XRD, FTIR

**Thesis contains:** 47 pages, 27 figures, 11 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ladislav Vrsalović - PhD, full prof. chair person
2. Mario Nikola Mužek - PhD, associate prof. member
3. Dražan Jozić – PhD, full prof. supervisor

**Defence date:** October 21<sup>st</sup> 2021.

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





*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dražana Jožića.*

*Zahvaljujem se mentoru prof.dr.sc. Dražanu Joziću na prilici za izradu i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada, na svim stručnim savjetima i konstruktivnim kritikama, nesebičnom dijeljenju znanja, svakodnevnoj motivaciji, ohrabrenju i strpljenju. Hvala Vam.*

*Veliko hvala i svim djelatnicima Zavoda za anorgansku tehnologiju koji su pomogli tijekom realizacije eksperimentalnog dijela rada.*

*Najveće hvala mojim roditeljima i braći na ljubavi, podršci i vjeri u mene, te prijateljima i kolegama bez kojih ovaj period života ne bi bio isti.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Pripraviti cementne paste kalcij sulfoaluminatnog cementa komercijalnog naziva Ali Pre Green (Italcementi, HeidelbergCement Group) vodocementnog faktora koji će zadovoljiti normalnu konzistenciju.

Kalcij sulfoaluminatni cement se svrstava u brzovezujuće cemente zbog čega je jedan od zadataka rada odrediti početak i kraj vezivanja pripremljenih cementnih pasta u svrhu dokazivanja brzine očvršćivanja.

Odrediti raspodjelu veličina čestica CSA cementa zbog predviđanja utjecaja veličine čestica na hidrataciju cementa.

Pratiti promjenu električne provodnosti pripremljenim vodenim suspenzijama cementa ( $v/c = 4$ ) u periodu do 24 sata hidratacije pri temperaturi od 20°C.

Provesti mjerenje topline hidratacije na diferencijalnom mikrokalorimetru u periodu do 72 sata hidratacije.

Pratiti toplinsku stabilnost CSA cementnih pasta i vodenih suspenzija pomoću TG/DTG-DTA termalne analize.

Odrediti nastale hidratacijske produkte difrakcijom X-zraka na prahu (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).

## SAŽETAK

Kalcij sulfoaluminatni cement (CSA), je alternativa portland cementu (OPC). Tehnologija proizvodnje CSA karakterizirana je manjom emisijom ugljikovog dioksida, nižim temperaturama proizvodnje te mogućnošću korištenja otpadnog materijala kao sirovine. CSA u odnosu na OPC, razvija veće rane čvrstoće, brže očvršćava i posjeduje bolja antikorozivna svojstva. U ovom radu istraživana su hidratacijska svojstva tržišno dostupnog cementa Ali Pre Green (Italcementi, HeidelbergCement Group). Hidratacija cementa je provedena u sustavu cementnih pasta s vodocementnim omjerom ( $v/c = 0,31$  i  $0,5$ ) i suspenzija ( $v/c = 4$ ). Hidratacijom nastale faze određene su termogravimetrijom (TG / DTG-DTA) i difrakcijom X-zraka na prahu (XRD). Istraživanje sustava cementnih suspenzija i pasta ukazuje na vrlo visoku hidratacijsku aktivnost do 48 sati u sustavima pasta i do 24 sata u vodenim suspenzijama. Ukupna oslobođena toplina hidratacije usporediva je s vrijednostima za OPC, dok je glavni produkt hidratacije u vodenim suspenzijama etringit.

**Ključne riječi:** Kalcij sulfoaluminatni cement, CSA, kalorimetrija, TG, XRD, FTIR

## **SUMMARY**

Calcium sulfoaluminate cement (CSA) is a sustainable alternative to Ordinary Portland Cement (OPC). The producing technology of CSA is characterised by lower carbon dioxide emission, lower temperature for producing clinker and the possibility to reuse waste materials as raw materials in the production process. CSA has an advantage compared to the OPC, such as higher early strength, faster hardening, and better anti-corrosion properties. In this paper, research is focused on the hydration on the market commercially available Ali Pre Green as CSA cement (Italcementi, Heidelberg Cement Group). Hydration of cement was carried out in a system of cement pastes with a ratio of water/cement = 0.31 (w/c) and suspension (w/c = 4). The content of the hydration product was determined by thermal methods (TG / DTG-DTA), X-ray diffraction (XRD). Research on cement paste and suspension systems indicates very high hydration activity of up to 48 hours in paste systems and up to 24 hours in aqueous suspensions. The total heat of hydration released is comparable to the values for OPC until the main product of hydration in the system of water suspension is Ettringite.

**Keywords:** Calcium sulfoaluminate cement, CSA, Calorimetry, TG, XRD, FTIR

## Sadržaj

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1 Cement.....	2
1.1.1 Kalcij sulfoaluminatni cement (CSA) .....	2
1.1.2 CSA kao alternativa portland cementu .....	3
1.2 Proizvodnja CSA cementa.....	4
1.3 Hidratacija CSA cementa .....	7
1.3.1 Hidratacija CSA minerala klinkera .....	9
1.3.2 Utjecaj gipsa na hidratacijske produkte.....	10
1.4 Dodaci CSA cementu .....	12
1.5 Stabilnost i trajnost CSA cementa .....	13
1.6 Uporaba CSA cementa .....	14
2 EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
2.1 Elementna analiza cementa primjenom XRF metode .....	15
2.2 Rendgenska difrakcija na prahu .....	15
2.3 Rendgenska difrakcija na prahu uz povišene temperature (HT-XRD).....	16
2.4 Određivanje finoće mliva cementa .....	17
2.5 Određivanje početka i kraja vezivanja .....	18
2.6 Priprava vodenih suspenzija i mjerenje električne provodnosti .....	20
2.7 Termogravimetrijska analiza - TGA .....	21
2.8 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR.....	22
2.9 Diferencijalna mikrokolorimetrija .....	23
3 REZULTATI I RASPRAVA .....	26
3.1 Karakterizacija cementa .....	26
3.2 Određivanje početka i kraja vezivanja – normalna konzistencija .....	30
3.2.1 Toplinska stabilnost CSA cementnih pasta .....	32
3.2.2 Toplina hidratacije CSA cementa.....	34
3.2.3 XRD-paste .....	35
3.3 Hidratacija u sustavima vodenih suspenzija.....	36
3.3.1 XRD-suspenzije.....	41
3.3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR.....	42
4 ZAKLJUČAK .....	44
5 LITERATURA.....	45







## UVOD

U posljednje vrijeme svjedoci smo sve većim globalnim problemima vezanim za okoliš i klimatske promjene. Način života te sve veće potrebe za proizvodnjom u 21. stoljeću, dovode do toga da industrija postaje jedan od elemenata koji se prvi spominje kada je u pitanju zagađenje odnosno očuvanje okoliša. Cementna industrija naravno nije izuzeta, te se posljednjih godina nastoje pronaći nova rješenja u proizvodnji koja bi imala pozitivne učinke kako na okoliš, tako i na gospodarstvo. Nastoji se okrenuti novim materijalima, odnosno korigirati način proizvodnje do sada korištenih materijala, što uključuje kako promjene na polaznim sirovinama, tako i promjene tijekom samog procesa proizvodnje, sve do konačnog proizvoda, dakle promjene vezane uz sirovinu, energiju i otpad.

Upravo nastojeći zadovoljiti ekološke, a pritom i ekonomske zahtjeve današnjice, tijekom 70-ih godina 21. stoljeća razvila se nova vrsta cementa, sulfoaluminatni cementi, kao alternativa cementu opće namjene tj. portland cementu. Proizvodnja portland cementa energijski je zahtjevan proces, jer uključuje potrošnju velike količine sirovina, energije i topline, a proizvodnjom sulfoaluminatnih cemenata nastoji se utjecati na sva tri elementa potrošnje. Materijal je to još uvijek nedovoljno istraženih svojstava, ali i nekih iznimno važnih karakteristika. Najvažnija odlika sulfoaluminatnih cemenata je smanjena emisija CO<sub>2</sub> u usporedbi s emisijom CO<sub>2</sub> tijekom proizvodnje portland cementa. Navodi se kako je smanjenje emisije CO<sub>2</sub> i do 40% u odnosu na proizvodnju portland cementa, a sve to najvećim dijelom zbog manje količine korištenog vapnenca u proizvodnji. [1] Također temperatura sinteze je 200-300°C niža nego što je potrebno za sintezu PC klinkera, a kao polazne sirovine za proizvodnju ovih cemenata moguće je koristiti industrijski otpadni materijal.

Naizgled brojne su prednosti ovog materijala, a u ovom radu bit će ispitana neka od njegovih svojstava, prednosti ili mana.



## 1. OPĆI DIO

### 1.1 Cement

Cement je najpoznatije hidraulično vezivo, najzastupljenije primjene u građevinarstvu. Služi kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova. Prema Europskoj normi EN 197-1 cement se definira kao: „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.“ [2]

Cement se prema kemijskom sastavu može podijeliti u dvije skupine, silikatni i aluminatni cement. Silikatni i aluminatni cementi mogu se podijeliti u podvrste, gdje je portland cement (PC) najpoznatiji predstavnik silikatnih cemenata.

Silikatni i aluminatni cementi se razlikuju po sirovinama za proizvodnju te po mineraloškom sastavu.

Silikatni cementi se dobivaju pečenjem lapora i vapnenca, dok se aluminatni dobivaju pečenjem vapnenca i boksita. Isto tako, kod silikatnog cementa glavni minerali klinkera su silikati, a kod aluminatnog cementa glavni minerali klinkera su kalcijevi aluminati.

Prema namjeni cementi se dijele na cemente opće namjene, među koje spada većina silikatnih cemenata i na cemente posebne namjene gdje spadaju:

- cementi niske topline hidratacije,
- sulfatno otporni cementi,
- bijeli cement,
- aluminatni cement. [3]

#### 1.1.1 Kalcij sulfoaluminatni cement (CSA)

Kalcij sulfoaluminatni cement razvijen je 1970-ih u Kini, kalciniranjem prirodnih materijala kao što su vapnenac, boksit i/ili glina skupa sa gipsom ili anhidritom pri 1250-1350°C, u kompoziciju koja daje kalcijev sulfoaluminat ili jelimit – tetrakalcijev aluminat sulfat, kraće  $C_4A_3\bar{S}$ , koji se još naziva i „Kleinov spoj“. [4] Kalcij sulfoaluminatni cement razvijen u Kini spada u „treću seriju cemenata“, gdje su definirana dva tipa CSA cementa, sulfoaluminatni, koji sadrži jelimit i belit kao osnovne komponente i feroaluminatni klinker koji se sastoji većinom od ferita,  $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ , uz dodatak jelimita i belita ( $C_2S$ ). Glavne komponente CSA cementa, pored  $C_4A_3\bar{S}$  kao najzastupljenije komponente (30-70%), su

kalcijev sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ), dikalcijev silikat - belit ( $\text{C}_2\text{S}$ ), tetrakalcijev aluminat ferit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) te kalcijev sulfosilikat - sulfospurit ( $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ ). [5]

Međutim, dok su standardi za osiguranje kvalitete portland cementnih proizvoda dobro poznati i dostupni u svijetu, to za CSA cemente izvan Kine nije slučaj. U Europi samo nekoliko država ima dozvolu za strukturnu primjenu veziva zasnovanih na CSA cementu, a nepostojanje standarda onemogućava da CSA cementi budu komercijalno dostupni i u široj uporabi. [6]

Kalcijev sulfoaluminat se koristio kao ekspanzivni dodatak za cementna veziva, odnosno kao dodatak koji kompenzira skupljanje. Takva ekspanzivna sredstva na bazi kalcijevog sulfoaluminata sadrže pored kalcijevog sulfoaluminata, slobodno vapno te kalcijev sulfat, dok sami CSA cementi uglavnom ne sadrže velike količine slobodnog vapna. Sukladno tome, CSA cementi mogu biti ekspanzivni ili neekspanzivni, ovisno o količini pojedine mineralne faze u klinkeru. Proces stvrdnjavanja cementa praćen stvaranjem etringita,  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$  (AFt - "alumina, ferric oxide, tri-sulfate"), rezultira ekspanzivnim cementom. Suprotno tome, formiranje etringita prije stvrdnjavanja daje neekspanzivni CSA cement. [4]

Zbog svojstava kao što su visoka rana čvrstoća, reaktivnost te kratko vrijeme vezivanja i stvrdnjavanja, CSA cement se već desetljećima koristi kao vezivo u betonu za izgradnju ili popravak mostova, pisti aerodroma, cesta i u mnogim drugim situacijama u kojima je potrebna brza ponovna uporaba. [7]

### 1.1.2 CSA kao alternativa portland cementu

Posljednjih godina u proizvodnji cementa nastoje se pronaći nova rješenja koja bi održala ili poboljšala dosadašnju proizvodnju, naročito zbog potrebe za smanjenjem emisije  $\text{CO}_2$  tijekom proizvodnje cementa. Jedno od mogućih rješenja predstavljaju CSA cementi.

Kalcij sulfoaluminatni cementi su hidraulična veziva zanimljiva sa tehničkog gledišta i sa gledišta zaštite okoliša. Kao najveća prednost ovih cemenata ističe se smanjena emisija  $\text{CO}_2$  u proizvodnji. U odnosu na proizvodnju portland cementa emisija  $\text{CO}_2$  smanjena je i do 40%. [1] Razlog tome je smanjena količina vapnenca ( $\text{CaCO}_3$ ) prisutnog u sirovini i peći, što za posljedicu ima smanjeni udio stvaranja  $\text{CO}_2$ . Potrošnja energije proizvodnjom ovakvih cemenata je manja zbog smanjenja temperature sinteriranja koja iznosi  $1200^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$  umjesto  $1450^\circ\text{C}$  kao što je slučaj kod portland cementa. Posljedično tome, niži je ukupni sadržaj CaO koji će nastati, a samim time smanjuje se i nastajanje  $\text{CO}_2$ , jer udio CaO nastaje iz  $\text{CaSO}_4$  umjesto iz  $\text{CaCO}_3$ . Potencijalni problem pri proizvodnji mogla bi biti parcijalna razgradnja  $\text{CaSO}_4$  tijekom zagrijavanja sirovine, što bi moglo zahtijevati uporabu posebne tehnologije koja će kontrolirati  $\text{SO}_3$  emisiju. Ušteda se ostvaruje i pri mljevenju sirovine prije procesa

sinteriranja kao i pri mljevenju klinkera nakon sinteriranja, jer je CSA klinkere zbog povećane poroznosti lakše mljeti, a navodi se ušteda od 28-33%. [4]

Jedna od prednosti CSA cemenata s ekološkog aspekta je mogućnost korištenja industrijskog otpada i nusproizvoda iz proizvodnje u svrhu zamjene dijela ulazne sirovine, kao što su vapnenac, boksit ili gips, a pri tome se najviše ističe zamjena skupog boksita koji je izvor aluminijskih spojeva, nusproduktima aluminijskih spojeva iz industrije. Tako se upotrebom fosfogipsa koji predstavlja nusprodukt proizvodnje mineralnih gnojiva, a nastaje kao sporedni produkt reakcije sirovog fosfata i sumporne kiseline, može u potpunosti zamijeniti prirodni gips.

S tehničkog gledišta i uporabe ovakve vrste materijala u građevinarstvu ističe se mogućnost otpora skupljanju CSA cementa oko dva puta više od portland cementa, što je posljedica nekoliko faktora:

1) Napetost koja se javlja tijekom hidratacije stvara se u mnogo kraćem vremenskom periodu u usporedbi s tradicionalnim portland cementima

2) CSA cementi zahtijevaju više vode u usporedbi s portland cementom. Međutim, voda je potpuno kemijski vezana i ne uzrokuje višak. Višak vode javlja se kod ostalih vrsta cementa i uzrokuje skupljanje, pucanje i savijanje

3) Tijekom faze stvrdnjavanja dolazi do kemijskog i stabilnog širenja koje sprječava daljnje skupljanje tijekom vremena. [5]

Unatoč brojnim navedenim prednostima zbog još uvijek nedovoljne istraženosti svojstava i karakteristika CSA cementa, upitna je njegova trajnost, otpornost na karbonate te korozija armature prvenstveno zbog nepostojanja alita ( $C_3S$ ) koji daje kao produkt kalcijev hidroksid, CH te kalcijev silikat hidrat, C-S-H fazu koja je glavni vezivni materijal koji daje čvrstoću cementu.

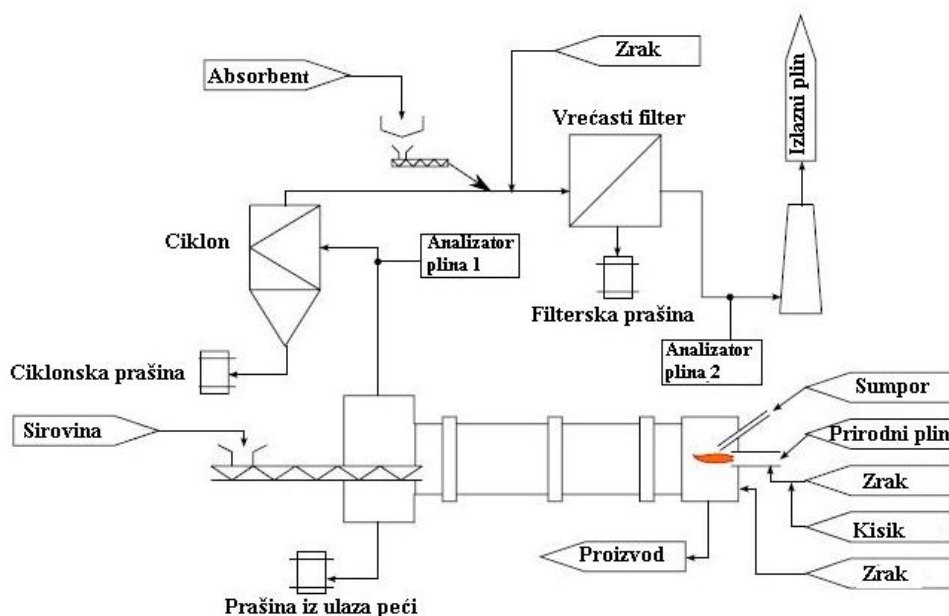
## 1.2 Proizvodnja CSA cementa

Proizvodnja CSA cementa razlikuje se od proizvodnje portland cementa, kako po sastavu sirovine, tako i po parametrima za proizvodnju. Prvu i osnovnu razliku u proizvodnji CSA cementa predstavlja polazna sirovina koju čine vapnenac, boksit i gips. Razlika između ova dva procesa proizvodnje je i u emisiji  $CO_2$ . Do smanjenja emisije dovodi manja količina vapnenca prisutnog u sirovoj smjesi za proizvodnju CSA klinkera, ali i drugačiji izbor korištenog goriva. Bitno je spomenuti i uštede u energiji zbog smanjene temperature sinteriranja CSA klinkera, za oko  $200^\circ C$  u odnosu na portland cementni klinker, ali i uštede prilikom

mljevenja CSA klinkera, koji se zbog veće poroznosti u odnosu na portland cementni klinker lakše melje.

Proces proizvodnje CSA cementa, prikazan na slici 1. kao i kod proizvodnje portland cementa može se podijeliti u četiri koraka:

- 1) izbor sirovine
- 2) mljevenje, homogenizacija i priprema sirovine
- 3) sinteriranje
- 4) mljevenje klinkera s drugim komponentama.



**Slika 1.** Shematski prikaz procesa proizvodnje CSA cementa [8]

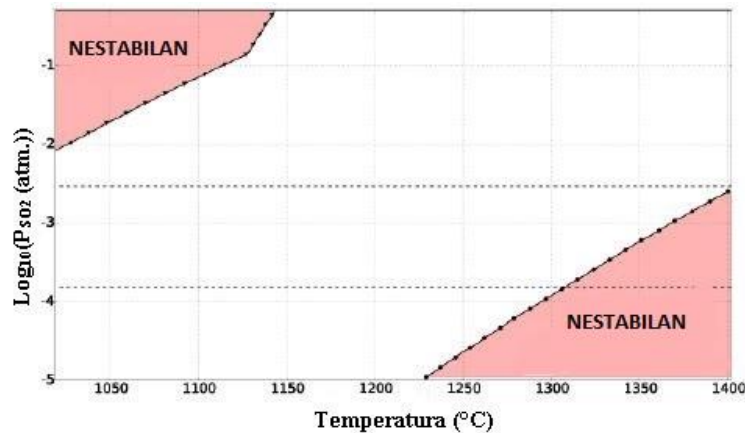
Vapnenac kao polazna sirovina doveden iz kamenoloma odvodi se na drobilicu kako bi se prilagodio granulometrijski i kemijski sastav sirovine. Boksit i gips kao osnovne komponente za proizvodnju se melju, nakon čega se polazna sirovina suši i homogenizira u silosu za homogenizaciju, upuhivanjem zraka kojim se sirovina miješa i homogenizira. Proizvodnja se odvija suhim postupkom u rotacijskoj peći s predgrijačem. Homogenizirana smjesa iz silosa odlazi u izmjenjivač topline gdje se sirovina predgrijava prije ulaska u rotacijsku peć. Proizvodnja CSA cementa uključuje zamjenu tradicionalnog goriva temeljenog na ugljikovodicima sa elementarnim sumporom i/ili gorivima bogatima sumporom. Toplinska energija izgaranja sumpora smanjuje potrebu za gorivom, ali i emisiju CO<sub>2</sub> tijekom procesa. U peć se uvodi sumporov dioksid, koji se miješa s kisikom u peći i tako formira potrebnu

atmosferu za proizvodnju. Nastaje sumporov trioksid koji reagira sa čvrstom fazom tijekom procesa nastajanja klinkera. Pri procesu proizvodnje jako je bitno kontrolirati temperaturu i parcijalni tlak sumporovog dioksida i kisika u peći. Konvencionalne peći koriste kisik iz zraka tako da atmosfera u zoni gorenja ima 1-4% slobodnog kisika. Ako parcijalni tlak kisika padne ispod tog raspona, u peći se zbog nedostatka kisika za oksidaciju stvaraju redukcijski uvjeti koji izravno utječu na kvalitetu klinkera pa će se prisutni sumpor reducirati u sulfid, a na izlazu će zbog nepotpunog izgaranja umjesto ugljikovog dioksida nastati ugljikov monoksid. Svi ti procesi su nepoželjni, stoga slobodni kisik uvijek u peći mora biti prisutan u višku u plinu za izgaranje. S druge strane, ako je parcijalni tlak kisika veći od optimalnog bespotrebno se zagrijava zrak koji izlazi iz peći. Zato se parcijalni tlak kisika održava dovoljno visokim da osigura oksidacijske uvjete, da se spriječi formiranje neželjenih sulfida i da se osigura da sav sumporov dioksid može oksidirati u sumporov trioksid. Što se tiče parcijalnog tlaka sumporovog dioksida on također mora biti optimalan. Ako je parcijalni tlak sumporovog dioksida nizak onda sirovina gubi sumpor kako bi se postigla potrebna atmosfera u peći. Optimalni parcijalni tlak sumporovog dioksida omogućava normalnu proizvodnju i uravnoteženost između sirovine i atmosfere. [9] Postojeći zakoni o zaštiti okoliša ne dopuštaju ispuštanje sumporovog dioksida u atmosferu u nikakvoj količini, zbog čega će toranj na predgrijaču na ulazu u peć djelovati kao skruber, a i na izlazu iz peći je postavljen skruber koji apsorbira i s NaOH neutralizira neproreagirani sumporov dioksid prije ispuštanja plina u atmosferu. [10] Pečenjem do temperature sinteriranja ( $1250^{\circ}\text{C}$ - $1300^{\circ}\text{C}$ ), minerali prisutni u sirovini u peći stvaraju cementni klinker koji se najvećim dijelom sastoji od jelimita ( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ), belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) i anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Temperatura sinteriranja CSA cementa niža je i zbog nepostojanja alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), koji je najzahtjevnija komponenta i nastaje pri temperaturama od  $1450^{\circ}\text{C}$ . Da bi se dobio i sačuvao jelimit temperatura sinteriranja ne smije prelaziti  $1300^{\circ}\text{C}$  jer se pri višim temperaturama od toga jelimit razgrađuje. U prisustvu minerala željeza u sirovini, znatna količina željeza može tvoriti feritnu fazu  $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ , gdje je  $x=0-0,07$ . Feritna faza pokazuje veću reaktivnost nego kod portland cementa, doprinoseći ranij čvrstoći i dugoročnosti takvog cementa. [4] U procesu proizvodnje CSA cementa u peći se formira  $\text{C}_2\text{F}$  pri  $1100^{\circ}\text{C}$  i na višim temperaturama uključuje aluminij, što je u konačnici  $\text{C}_6\text{AF}_2$ . Ternezit se javlja kao međufaza na oko  $900^{\circ}\text{C}$ , a iznad  $1200^{\circ}\text{C}$ - $1280^{\circ}\text{C}$  razgrađuje se na  $\text{C}_2\text{S}$  i  $\text{CaSO}_4$ . [4]

Na sastav i formiranje faza minerala klinkera, osim temperature i parcijalnih tlakova  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ , utjecat će i čistoća sirovina, ali i protok plinova u peći. Slabiji protok potiče formiranje  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_2\text{S}$ , dok se većim protokom plina u peći ta reakcija suzbija. Stabilnost nastalog



jelimita uvelike ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku  $\text{SO}_2$ , čija je ovisnost prikazana na slici 2. [10]



**Slika 2.** Ovisnost stabilnosti jelimita ( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) o parcijalnom tlaku  $\text{SO}_2$  i temperaturi u peći [10]

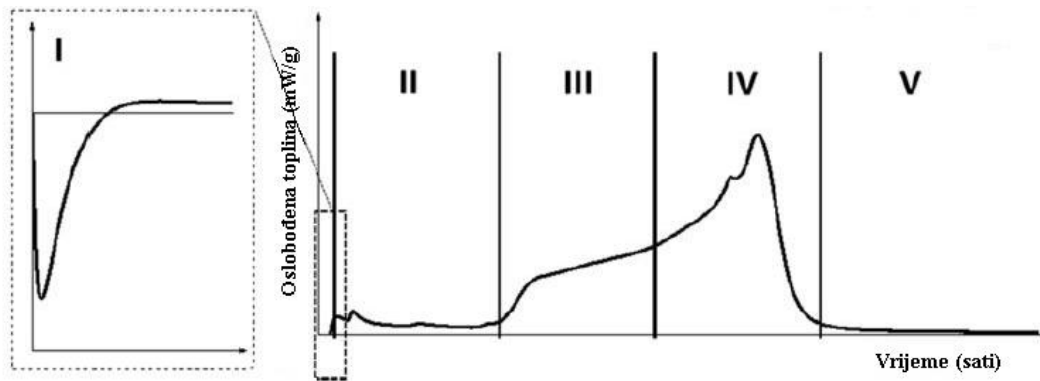
Nastali cementni klinker nakon izlaska iz peći se hladi, nakon čega slijedi završna faza – mljevenje.

Završna faza u proizvodnji CSA cementa je mljevenje cementnog klinkera uz dodatak gipsa kako bi kontrolirao brzinu vezanja, a dodaje se u iznosu 15-25 mas.%. Mljevenje nastalog cementnog klinkera olakšano je jer se zbog prisutnosti manje vapnenca cementni klinker lakše melje, krhke je strukture. Cementni klinker melje se u kugličnom mlinu, nakon čega se skladišti u silose te pakira u vreće.

### 1.3 Hidratacija CSA cementa

Hidratacija cementa je složen fizikalno-kemijski proces koji se počinje odvijati onog trenutka kada čestice cementa dođu u doticaj s vodom, pri čemu nastaju različiti produkti hidratacije. Hidratacija cementnih materijala je složena reakcija koja uključuje nekoliko procesa: pojedinačne i međusobno povezane kemijske reakcije minerala klinkera, oslobađanje topline, vezivanje, očvršćivanje i mikrostrukturne promjene.

Tijekom procesa hidratacije CSA cementa može se uočiti pet perioda hidratacije kao što je prikazano na slici 3. [11]



**Slika 3.** Shematski prikaz hidratacije CSA cementa

1. Inicijalni period - vlaženje i brzo otapanje male količine cementa. U trenutku kada cement dođe u doticaj s vodom započinje brzo otapanje mineralnih faza CSA cementa nakon čega slijedi stvaranje etringita u obliku amorfnih hidrata. Kako proces hidratacije napreduje, u otopini se povećava koncentracija prisutnih ionskih vrsta, nakon čega slijedi drugi period hidratacije.
2. Razdoblje usporavanja – razdoblje niske toplinske aktivnosti. U ovom periodu hidratacije nastavlja se formiranje etringita u obliku kristalnog hidrata, kojeg je u ovom periodu moguće detektirati. Daljnje formiranje etringita ima za posljedicu opadanje koncentracije sulfatnih iona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) što određuje kraj ovog perioda.
3. Ubrzavajući period – ubrzanje otapanja jelimita. Nakon smanjenja koncentracije prisutnih ionskih vrsta u otopini zbog pojave zasićenja otopine započinje period ubrzanja. Ovaj period započinje u trenutku brzog otapanja jelimita s početkom precipitiranja monosulfata i aluminijevog hidroksida. Formiranje etringita se nastavlja i u ovom periodu, te se koncentracija sulfatnih iona i dalje smanjuje. Smanjenje količine sulfata povezano je s porastom pH vrijednosti otopine.
4. Glavni hidratacijski period – opadanje količine oslobođene topline. Ovaj period započinje kada u otopini više nema prisutnih sulfatnih vrsta, a pH vrijednost i dalje raste. Porast pH vrijednosti potiče formiranje monosulfata (AFm) i kristalizaciju aluminijevog hidroksida. Trajanje ovog perioda uglavnom ovisi o stupnju otapanja jelimita. Kada je otapanje svedeno na minimum uspostavlja se termodinamička ravnoteža između otopine i hidrata.
5. Usporavanje reakcije – nastavak otapanja faza, ali sa transformacijom te pojava rekristalizacije i rasta hidrata. [11]

### 1.3.1 Hidratacija CSA minerala klinkera

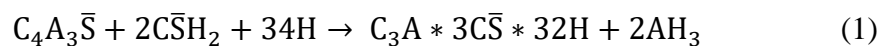
Tetrakalcijev trialuminat sulfat, jelimit ( $C_4A_3\bar{S}$ ) glavna je mineralna faza odgovorna za razvijanje rane čvrstoće tijekom hidratacije CSA cementa. Jelimit se nalazi u dvije stabilne modifikacije, niskotemperaturna ortorombska i visokotemperaturna pseudokubična. Njegovo formiranje, reaktivnost i opseg reakcija pri hidrataciji definiraju svojstva cementa. Stehiometrijski sam jelimit sporo reagira, dok je brz kada se u sustav doda kalcijev sulfat.

Klinkeri koji sadrže jelimit mogu se podijeliti u dvije grupe – one koji sadrže malo belita (CSA) i one koji sadrže puno belita (BYF – belite ye'elimate ferrite clinkers). BYF klinkeri se mogu klasificirati u dvije grupe, oni koji sadrže bor i koji ne sadrže bor. U oba slučaja glavna klinker faza su belit –  $C_2S$ , jelimit -  $C_4A_3\bar{S}$  i ferit –  $C_4AF$ . Glavna razlika između ove dvije grupe BYF klinkera je u strukturnoj modifikaciji belita i prisutnosti amorfnе faze. Bez bora, belit kristalizira u  $\beta$ -modifikaciju kao kod portland cementa. U prisutnosti bora visokotemperaturne modifikacije  $\alpha'$ - $C_2S$  i  $\alpha$ - $C_2S$  mogu biti stabilizirane i na nižim temperaturama. [12]

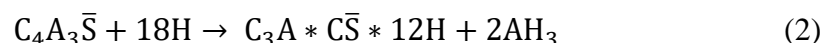
Jelimit prema jednadžbama (1) i (2) reagira sa vodom i kalcijevim sulfatom, koji se dodaje u CSA klinker tijekom meljave, dajući neekspanzivni etringit koji postiže visoku mehaničku čvrstoću u ranoj dobi.

Kalcijev monosulfat, aluminijev hidrat i etringit zajedno sa amorfnim  $Al(OH)_3$  čine glavne hidratacijske produkte, ovisno o stupnju dodanog sulfata. Glavni hidratacijski produkt CSA cementa je etringit, koji se precipitira s amorfnim  $Al(OH)_3$  dok se nakon 1-2 dana hidratacije precipitira s kalcijevim sulfatom, nakon čega se formira monosulfat. Formiranje etringita utječe na očvršćivanje cementne paste, budući da etringit formira igličastu strukturu. [12]

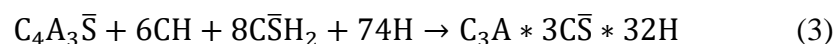
Nastajanje etringita:



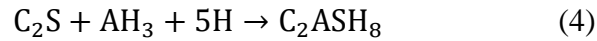
Nastajanje monosulfata:



Kada je u sustavu prisutno dovoljno vapnenca, što može biti slučaj kada imamo  $C_2S$ , ili kada se CSA cement miješa sa portland cementom, onda se odvija reakcija (3) prema kojoj nastaje samo etringit, koji je u ovom slučaju ekspanzivan:



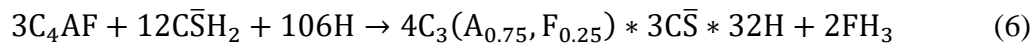
U prisustvu belita kao manje zastupljene faze klinkera, koji reagira sa  $AH_3$  koji je nastao u jednadžbama (1) i (2), javlja se stratlingit kao dodatni hidratacijski produkt, prema jednadžbi (4)



Sam belit može reagirati i samo s vodom, pri čemu nastaje C-S-H faza i portlandit, prema jednadžbi (5)



Također u prisustvu tetrakalcijevog aluminat ferita,  $C_4AF$ , moguća je njegova reakcija sa gipsom i vodom prema jednadžbi (6)

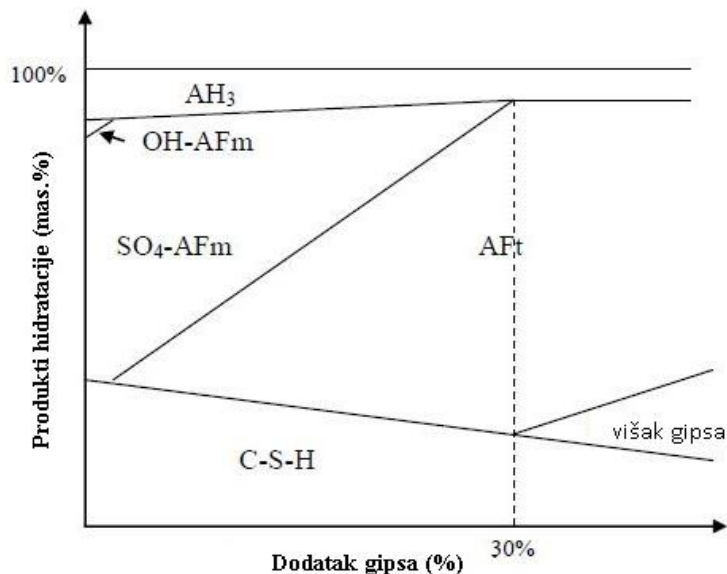


Dva su modela mehanizma hidratacije  $C_4A_3\bar{S}$ : topokemijski i mehanizam kroz otopinu. Prema topokemijskom mehanizmu produkti hidratacije formiraju se na površini jelimita, dok se u drugom mehanizmu produkti hidratacije talože iz prezasićenih otopina koje su zasićene sa  $Ca^{2+}$ ,  $[Al(OH)_4]^-$  i  $SO_4^{2-}$  ionima. Hoće li se hidratacija odvijati po jednom od ova dva mehanizma ovisi o mnogim faktorima kao što su temperatura, vodocementni faktor, specifična površina i različiti dodaci cementu. Uzimajući u obzir navedene faktore može se pretpostaviti po kojem od dva navedena mehanizma će se odvijati proces hidratacije. Stupanj otapanja minerala klinkera ovisit će o vodocementnom faktoru, pa tako s nižim omjerom voda/cement, primarni hidratacijski produkti formirat će se oko zrna jelimita. Zauzimanjem takvog položaja hidratacijski produkti se ponašaju kao zaštitni sloj koji usporava difuziju vode i iona. Ako uz to uzmemo u obzir to da i temperatura utječe na otapanje minerala  $C_4A_3\bar{S}$ , može se pretpostaviti da će na nižim temperaturama sa nižim omjerom voda/cement dominirati topokemijski mehanizam, dok pri višim temperaturama i višim omjerima voda/cement dominira mehanizam kroz otopinu. [13]

### 1.3.2 Utjecaj gipsa na hidratacijske produkte

Na hidrataciju jelimita, ali i općenito na svojstva i primjenu CSA cementa utjecat će količina i vrsta kalcijevog sulfata koji se dodaje u sustav, odnosno je li to anhidrit- $CaSO_4$ , gips- $CaSO_4 \times 2H_2O$  ili basanit- $CaSO_4 \times 0,5H_2O$ . Općenito tijekom hidratacije kada je kalcijev sulfat prisutan u sustavu nastat će AFt faza – etringit, ako u sustavu gips nije prisutan ili je već potrošen, nastat će monosulfat - AFm. Dodatkom gipsa u sustav formiranje etringita će rasti

sve do dodatka 30 mas.% gipsa, što je prikazano na slici 4., nakon čega se javlja višak gipsa, a formiranje etringita opada. [14]



**Slika 4.** Utjecaj gipsa na formiranje hidratacijskih produkata CSA cementa

Korištenje različitih izvora sulfata ključni je faktor za kontrolu stupnja hidratacije cementa. Svaki izvor sulfata, bilo da se radi o gipsu, anhidritu ili basanitu, rezultira mortovima s različitim vremenima vezivanja, što je posljedica različitog stupnja topljivosti navedenih izvora sulfata. Navodi se topljivost 0,88; 0,24 i 0,21 g/100 mL na 20°C za basanit, gips i anhidrit. Topljivost basanita u vodi je visoka i kada se on kao izvor sulfata doda u cementnu pastu, skraćuje se vrijeme vezivanja takve paste na približno 20 minuta, što će rezultirati pastom niske mehaničke čvrstoće. Smanjenjem topljivosti kalcijevog sulfata u vodi povećava se vrijeme vezivanja i razvijene mehaničke čvrstoće. [15]

Osim što dodatak kalcijevog sulfata može utjecati na stupanj hidratacije CSA cementa, isto tako može utjecati i na tip cementa, zbog čega je razvijena formula (7) za izračun optimalne količine sulfata za različite tipove CSA cementa, a u tablici 1. navedene su vrijednosti. [16]

$$C_T = 0,13 * M * \frac{A}{\bar{S}} \quad (7)$$

Gdje je:

A – mas.% jelimita u klinkeru

$\bar{S}$  – mas.%  $SO_3$  u gipsu

M – omjer gipsa u jelimitu, gips/ $C_4A_3\bar{S}$

$C_T$  – omjer gipsa/klinker

**Tablica 1.** Različiti tipovi CSA cementa u ovisnosti o količini dodanog gipsa

Tip cementa	Vrijednost M
<b>Brzo stvrdnjavanje</b>	0-1,5
<b>Visoka čvrstoća</b>	0-1,5
<b>Ekspanzija</b>	1,5-2,5
<b>Samonaprezanje</b>	2,5-6,0

#### 1.4 Dodaci CSA cementu

Kao najvažnija karakteristika CSA cementa, ono što predstavlja razliku odnosno prednost između njega i portland cementa navodi se kratko vrijeme vezivanja i razvijanje visoke rane čvrstoće, no to može biti problem u obradi cementa koji se stvrdnjava u jako kratkom vremenskom periodu. Sposobnost rada sa CSA cementom može se produžiti povećanjem količine dodane vode u cement, ali i upotrebom dodataka. Dodaci se za razliku od aditiva mogu dodavati tijekom procesa proizvodnje u cement u iznosima većim od 1 mas.%, bilo kao dodatak za obradu u proizvodnji ili kao funkcionalni dodatak za izmjenu uporabnih svojstava gotovog proizvoda. Cementima koji se koriste u građevinarstvu i proizvodima od betona, upotreba dodataka omogućit će bolju kontrolu vremena vezivanja i lakšu obradivost, osigurati će stabilnost betona potrebnog za izgradnju, te poboljšati čvrstoću i trajnost betona. U tablici 2. navedeni su najčešće korišteni dodaci za CSA cimente, njihove karakteristike i namjena. [6]

**Tablica 2.** Najčešće korišteni dodaci za CSA cimente, njihove karakteristike i namjena [6]

Vrsta dodatka	Karakteristike	Namjena
<b>Superplastifikator</b>	Smanjenje količine vode i usporavanje vezivanja	Priprava betona visoke čvrstoće. Prikladno za gradnju na temperaturama 0-25°C
<b>Reducens vode</b>	Smanjenje količine vode i usporavanje vezivanja	Priprava betona, prikladno za gradnju na i iznad 0°C
<b>Antifriz</b>	Smanjenje količine vode i otpornost smrzavanju	Priprava betona visoke čvrstoće na temperaturi ispod nule

## 1.5 Stabilnost i trajnost CSA cementa

Stabilnost i trajnost CSA cementa predmet je brojnih istraživanja. Malo je dostupnih podataka koji mogu s točnošću okarakterizirati njegovu stabilnost i trajnost, ali može se zaključiti da etringit kao najzastupljeniji hidratacijski produkt uvelike pridonosi stabilnosti materijala. [17] Etringit ima heksagonalnu prizmatičnu kristalnu strukturu, sa stupcima oktaedarskog aluminijskog oksida povezanog sa kalcijevim i hidroksidnim ionima i molekulama vode i sulfata na vanjskoj površini stupaca. Veze između molekula vode koje se nalaze između stupaca mogu puknuti na oko 100°C, što dovodi do uništenja strukture betona.

Zbog svoje kompozicije i unutrašnje strukture za CSA beton se očekuje da će imati bolja izvedbena svojstva nego portland cementni beton, pogotovo u vidu skupljanja i pucanja materijala zbog otpornosti CSA cementa na skupljanje. Isto tako se CSA betonima predviđa manja šteta od utjecaja smrzavanja-odmrzavanja, veća otpornost na alkalno-silikatnu reakciju i otpornost na sulfate. No unatoč tome još je uvijek puno nedoumica oko otpornosti CSA betona na karbonizaciju i koroziju armature. Navedeni su faktori koji utječu na stabilnost i trajnost CSA cementa.

### *Struktura pora*

Kada je sadržaj belita u CSA cementu nizak, ograničeno je nastajanje C-S-H faze. U CSA cementu kao glavni hidratacijski produkt nastaje kristalni etringit zbog čijeg je prisustva i kristalne strukture u CSA betonu mreža pora sastavljena od malih kapilarnih pora. Struktura pora CSA paste bit će finija u odnosu na portland cementu pastu istog vodocementnog omjera, ali će zbog gustog pakiranja velikih zrna etringita sadržavati i više većih pora. [18] Kao rezultat takve poroznosti, kapacitet apsorpcije vode i koeficijent difuzije kisika CSA pasti je niži nego kod portland cementnih pasta.

### *Otpornost na kloride*

Difuzija klorida u beton pored strukture pora ovisi i o sposobnosti vezanja cementa. U CSA pastama pripravljenima tako da je količina kalcijevog sulfata niska i nedostatna za formiranje etringita pa se formira monosulfat, nastali monosulfat može vezati kloride tako da formira Friedelovu sol, dok etringit to ne može. To nas dovodi do zaključka da će CSA paste optimalno dozirane s kalcijevim sulfatom biti dovoljno otporne na prodiranje klorida i zaštitu čelične armature. Stoga se vezanje klorida i otpornost ulasku klorida može kontrolirati mijenjanjem omjera gips/jelimit. [19]

### *Potencijal skupljanja*

Volumna stabilnost CSA veziva direktno je povezana s količinom etringita u hidratacijskom produktu, što ovisi o kemiji CSA klinkera. Izmjenom sastava klinkera i količine kalcijeva

sulfata, CSA cement može se proizvoditi sa željenim svojstvima otpora skupljanju ili ekspanzivnim svojstvima, ovisno o potrebama. [19]

#### *Otpornost na sulfata*

CSA cement smatra se više otpornim na utjecaj sulfata nego portland cement, što se povezuje s odsutnosti trikalcijevog aluminata i ograničene količine portlandita u hidratacijskim produktima. Slično kao i kod otpornosti na kloride, etringit ne reagira sa sulfatom i prema tome ne izaziva ekspanziju u slučaju difuzije sulfata, dok kod kontakta monosulfata sa sulfatima može doći do ekspanzije i pucanja betona. [19]

#### *Alkalno-silikatna reakcija*

Prema provedenim istraživanjima vlada mišljenje da su CSA betoni otporniji na alkalno-silikatnu reakciju nego portland cementni betoni prvenstveno iz razloga niže lužnatosti CSA suspenzije, samim time manja je količina OH<sup>-</sup> iona dostupnih za reakciju sa silikatnim sastojcima iz agregata. [19]

## **1.6 Uporaba CSA cementa**

Od sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća CSA cementi se uglavnom koriste u Kini kao vezivo za beton u širokom spektru primjene betona. Primjenjuju se kao mješavina sa portland cementom i kalcijevim sulfatom u posebnim brzovezujućim mortovima. Također zbog njihove niske pH vrijednosti te niske poroznosti i sposobnosti etringita i monosulfata za vezanje teških metala, CSA cementi u smjesi sa portland cementom koriste se u području zbrinjavanja opasnog otpada. [7]

CSA cement je relativno novi materijal koji još uvijek nije doživio masovnu uporabu, što zbog ograničenja standardima, što zbog nedovoljne istraženosti svih svojstava ovog materijala. Svi ti novi materijali koji tek čekaju svoju proizvodnju i uporabu temelje se na tri glavna svojstva koja CSA cement pokazuje. To je brzo stvaranje etringita, ekspanzivna svojstva etringita i niska lužnatost. Očekuje se da će se s vremenom i provedenim potrebnim istraživanjima CSA cementa povećati i njegova primjena u svijetu. Brojne su prednosti ovog materijala, njegovom uporabom moguće je razviti niz inovativnih građevinskih materijala, poput veziva visoke rane čvrstoće, samorazlivajućeg estriha ili kompozita ojačanih staklenim vlaknima.[7]

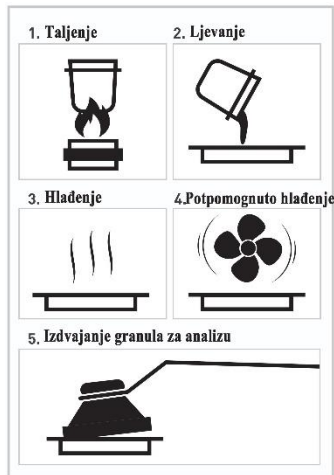


**EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2 EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Elementna analiza cementa primjenom XRF metode

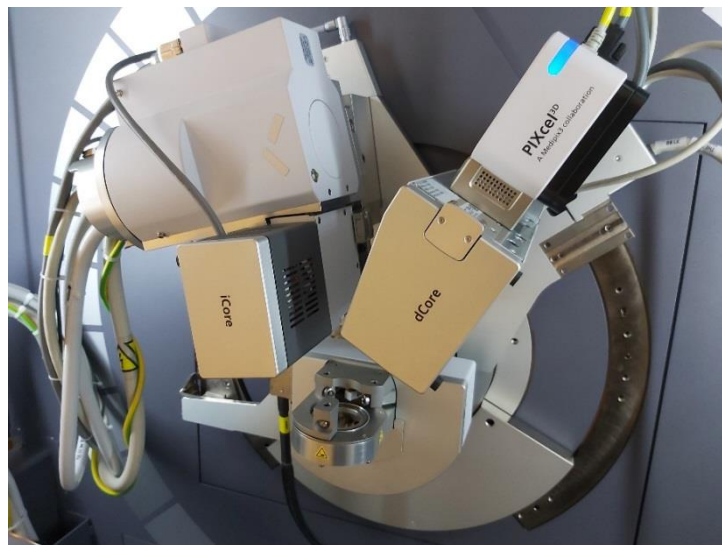
Kemijski sastav CSA određen je metodom fluorescencije X-zraka (XRF) u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d., K. Sućurac. XRF analiza cementa provedena je na XRF uređaju (Thermo Scientific ARL 9900 XRF XRD) prema standardima NIST pomoću taljene tablete. Taljena tableta pripravljena je korištenjem LeNeo fluxer – Claisse (slika 5).



Slika 5. Postupak pripreve taljenih pastila za XRF analizu

### 2.2 Rendgenska difrakcija na prahu

Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzrocima cementa (XRD) provedena je na uređaju Malvern Panalytical Empyrean difraktometrom treće generacije (slika 6).



Slika 6. Eksperimentalni postav na difraktometru u geometriji omega-2Theta uz nosač sa „spinerom“

Mjerenja su provedena pod sljedećim radnim uvjetima: napon na rendgenskoj cijevi je 45 kV i struja 40 mA uz korištenje iCore na primarnoj strani goniometra dok je na sekundarnoj strani korišten dCore uz detektor PIXcel3D s Medipix3. Difrakcijska slika je prikupljena u geometriji  $\omega$ -2Theta u kutnom području  $2\theta$  u rasponu od 4 do 80° korištenjem tzv. gonio skeniranja s korakom od 0,013°.

U postupku obrade podataka difrakcijska slika je korigirana na sistemske pogreške primjenom vanjskog standarda, Si. Kvalitativna analiza difrakcijskih slika uzorka i to anhidrida cementa i hidratiziranih uzoraka napravljena je korištenjem bazi podataka PDF2 (ICDD, PDF2 Release 2020.) uz primjenu programa HighScore Plus. Kvantitativna analiza izvršena je metodom kvantifikacije Direct Derivative (DD). [20]

### 2.3 Rendgenska difrakcija na prahu uz povišene temperature (HT-XRD)

Provedba ispitivanja toplinske stabilnosti materijala uz povišenje temperature ispitivanog materijala i snimanje difrakcijskih slika omogućeno je primjenom visoko temperaturne komore od Anton Paara HTK 1200N. Navedena komora omogućava grijanje uzorka do temperature od 1200°C i praćenje strukturnih promjena koje se odvijaju tijekom zagrijavanja uzorka. Usporedbom difrakcijskih slika pri svakoj pojedinačnoj temperaturi omogućeno je i utvrđivanje njihove toplinske stabilnosti. In-situ mjerenja provode se na način da se na modularni sustav difraktometra na mjestu držača uzorka instalira visoko temperaturna komora HTK 1200N (Anton Paar, Austrija). Prije početka provedbe mjerenja potrebno je u visoko temperaturnu komoru (pećicu) postaviti uzorak. Uzorak se postavlja na keramički nosač koji je u obliku plitice malog volumena i prikladna je za praškaste materijale. Uzorak se u komori zagrijava utvrđenom dinamikom te se pri određenim temperaturnim intervalima snima difrakcijska slika.



**Slika 7.** Difraktometar s instaliranom visoko temperaturnom komorom HTK 1200N, Anton Paar

Uzorci hidratiziranog cementa CSA zagrijavani su u visoko temperaturnoj komori, u temperaturnom rasponu od 30°C do 740°C uz brzinu grijanja od 10°C/minuti i zadržavanje na postignutim temperaturama 10 minuta. Difrakcijske slike su prikupljene u sljedećim radnim uvjetima: napon na rendgenskoj cijevi je 45 kV i struja 40 mA, uz korištenje iCore na primarnoj strani goniometra dok je na sekundarnoj strani korišten dCore uz detektor PIXcel3D s Medipix3. Difrakcijska slika je prikupljena u geometriji  $\omega$ -2Theta u kutnom području  $2\theta$  u rasponu od 4 do 80° korištenjem tzv. gonio skeniranja s korakom od 0,013°. U postupku obrade podataka difrakcijska slika je korigirana na sistematske pogreške primjenom vanjskog standarda, Si. Kvalitativno tumačenje XRD uzorka napravljeno je usporedbom sa standardnim uzorcima u bazi podataka PDF2 (ICDD, PDF2 objavljeno 2020.) koristeći HighScore Plus. Kvantitativna analiza izvršena je metodom kvantifikacije Direct Derivative (DD). [20]

#### 2.4 Određivanje finoće mliva cementa

Veličina čestica CSA cementa određena je izravnom metodom, prosijavanjem pomoću standardnih sita. Korištena su sita veličine očica 45  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  i 250  $\mu\text{m}$ , a mjerenje je izvršeno prema standardu definiranom normom EN 196-6. Sita su posložena na način da je prvo gornje sito ono s najvećim otvorom, a najdonje sito, sito s najmanjim otvorom očice. Za određivanje finoće cementa odvagano je 100 g CSA cementa koji je prethodno sušen na 100°C u vremenu od 1 do 2 sata. Tako pripremljeni cement prebačen je na prvo sito te strojno prosijavan. Strojno prosijavanje provedeno je uporabom mehaničke tresilice marke FRITSCH,

analysette 3 SPARTAN (slika 8.), u trajanju od 30 minuta. Nakon završenog prosijavanja sa svakog je sita zasebno izvagan ostatak cementa koji nije prošao kroz sito. Dobivena vrijednost predstavlja finoću mljevenja, a izračunava se iz izraza:

$$P = \frac{100-R}{100} * 100 \quad (8)$$

Gdje je:

P – finoća mljevenja, tj. postotak mase cementa koja prođe kroz zadano sito

R – masa cementa koja je zaostala na zadanom situ, tj. ostatak na situ



**Slika 8.** Mehanička tresilica

## 2.5 Određivanje početka i kraja vezivanja

Jedan od ciljeva eksperimentalnog rada je odrediti reološka svojstva cementa primjenom standarda HRN EN 196-3:2016 koji je važeći za uobičajene sustave cemenata koji podrazumijeva portland cimente, ali i druge tipove cementa. Prema navedenom standardu ispitana je normalna konzistencija kao i početak i kraj vezivanja u sustavima cementnih pasta pripremljenih od CSA cementa.

Uzorci cementnih pasta pripremljeni su miješanjem određene količine cementa i vode, u svrhu određivanja normalne konzistencije, a potom početka i kraja vezivanja pomoću Vicatova aparata. Vicatov aparat (slika 9.) sastoji se od stalka, pokretne sonde, skale s kazaljkom, čelične igle poprječnog presjeka 1 mm, cilindra promjera 10 mm, utega te konusnog prstena i staklene ploče.



**Slika 9.** Vicatov aparat

Cementne paste (slika 10.) pripreve se na način da se 300 g odvagano cementa stavi u mesinganu posudu, u koju se potom doda voda čime započinje proces hidratacije. Smjesa cementa i vode miješa se se jednolično oko 3 minute. Potom se smjesa prebaci opisanim standardom u dva sloja u prethodno nauljeni konusni prsten, koji se prethodno postavi na nauljenu staklenu podlogu. Primjenom cilindričnog nastavka postavljenog na centralnu osovinu Vicatova aparata ispituje se konzistencija svježe pripremljenih cementnih pasta, dok se postavljanjem igle na dnu aparata ispituje početak i kraj vezivanja. Vrlo važno je naglasiti da Vicatov aparat s iglom i cilindrom uvijek mora biti konstantne mase. Stoga se u ispitivanjima početka i kraja vezivanja zbog razlike u masi igle u odnosu na cilindar centralna osovina Vicatova aparata dodatno optereti utegom. Prije provedbe postupka mjerenja normalne konzistencije potrebno je umjeriti mjernu skalu Vicatova aparata. Umjeravanje se provodi na način da se valjak pričvršćen na pokretnu sondu spusti do staklene pločice, a mjerna pločica sa građuiranom mjernom skalom se postavi tako da mjerna kazaljka Vicatova aparata pokazuje nulu, nakon čega se pomična mjerna skala učvrsti.

Postupak provedbe mjerenja normalne konzistencije određuje se na način da se na poravnatu površinu svježe pripravljene cementne paste spusti cilindar Vicatova aparata tako da isti dodiruje cementu pastu te se sonda pusti da slobodno prodire kroz cementnu pastu. Normalna konzistencija zadovoljena je u onom trenutku kada kazaljka na mjernoj skali pokaže vrijednost udaljenosti cilindra od dna cementne paste u rasponu od 5-7 mm. Ako su vrijednosti na skali veće ili manje od toga, potrebno je korigirati količinu vode u pripravi cementnih pasta tako da se udio vode smanji ili poveća odnosno da se poveća ili smanji vodocementni faktor ( $v/c$ ). Vodocementni faktor predstavlja omjer mase vode u odnosu na masu cementa korištenu u pripravi cementnih pasta. Nakon što je zadovoljena normalna konzistencija, cilindar Vicatova aparata zamijeni se sa iglom za određivanje početka i kraja vezivanja. Igla Vicatova aparata

postavi se na površinu cementne paste i pusti da slobodno prodire kroz pastu, te nakon što se igla zaustavi na 3-5 mm od dna cementne paste definirano je vrijeme početka vezivanja. Nakon početka vezivanja konusni prsten se okrene na suprotnu stranu i od tog trenutka potrebno je svakih 10 min ili kraće, kao u ovom slučaju brzovezujućeg CSA cementa, odrediti dubinu prodiranja igle. Kako vezivanje napreduje, mjerna kazaljka se pomiče prema vrhu skale, a u trenutku kada se igla zaustavi na površini očvrslе cementne paste te uopće ne probode pastu, definirano je vrijeme završetka vezivanja.

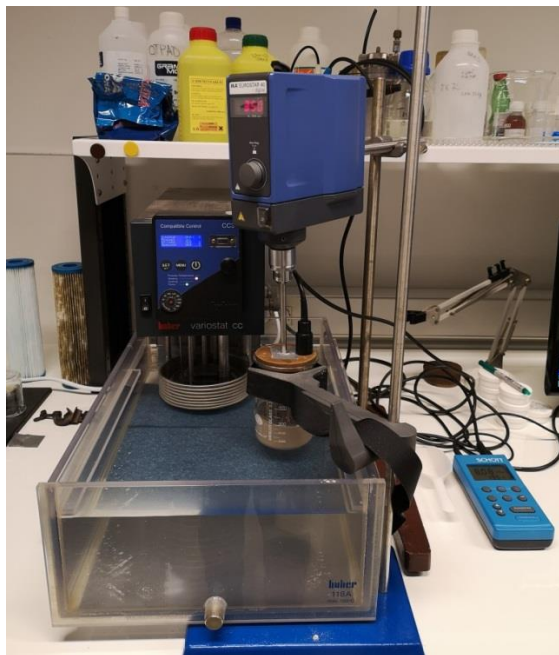


**Slika 10.** Pripremljene cementne paste, s lijeva na desno  $v/c=0,32-0,30$

## 2.6 Priprava vodenih suspenzija i mjerenje električne provodnosti

Vodne suspenzije sustava cement-voda pripravljene su na način da je u staklenu čašu koja je uronjena u vodenu kupelj, razina termostatirane vode mora biti iznad razine pripravljene suspenzije dodana demineralizirana voda volumena 250 mL. Održavanje konstantne temperature vodene kupelji (temperatura od 20°C) omogućeno je korištenjem kriostata Huber, Variostat CC (slika 11). Tijekom cijelog eksperimenta temperatura vodene kupelji održavana je konstantnom, a vodena suspenzija je konstantno miješana sa čeličnim nehrđajućim mješačem na kojeg je postavljeno mješalo promjera 4 cm sa četiri okomite lopatice. Udaljenost mješača od dna posude podešena je na 1 cm, a čaša u koju je uronjena konduktometrijska elektroda, grafitna elektroda Schott LF-413 C ( $K_{20^{\circ}\text{C}} = 0,475 \text{ cm}^{-1}$ ) izolirana je od utjecaja atmosfere. Nakon što i demineralizirana voda postigne temperaturu od 20°C, u čašu je dodana masa cementa od 62,5 g čime je zadovoljen omjer voda/cement ( $v/c$ ) = 4. Mjerene vrijednosti električne provodnosti suspenzija tijekom procesa hidratacije u vodenim suspenzijama memorirane su u internoj memoriji korištenog Schott-ovog konduktometra model handylab pH/LF12. Prikupljanje podataka je zbog velike reaktivnosti CSA cementa podešeno u vremenskim intervalima od 5 sekundi tijekom prva tri sata, nakon čega je podešen interval za bilježenje podataka svake 3 minute sve do 24 sata od početka hidratacije odnosno dodavanja cementa u demineraliziranu vodu. Proces hidratacije cementa u vodenim suspenzijama

proveden je uz primjenu tri različite brzine miješanja vodenih suspenzija i to pri okretajima miješala od 250, 350 te 600 okretaja po minuti.



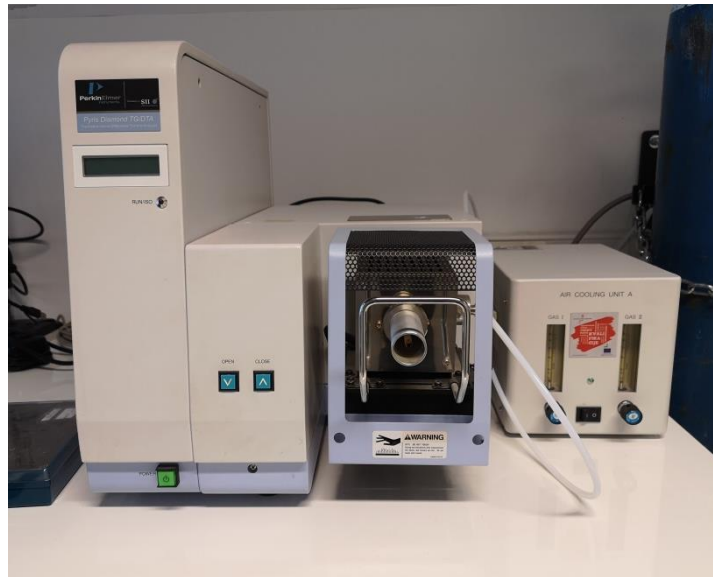
**Slika 11.** Aparatura za mjerenje električne provodnosti suspenzija voda/cement

Nakon provedenog mjerenja električne provodnosti uzorci su ponovno pripremljeni na istovjetan način te je u karakterističnim vremenima u kojima se javljaju povećane hidratacijske aktivnosti izvršeno uzorkovanje vodenih suspenzija radi dodatne analize hidratiziranog cementa. Uzorkovanje vodenih suspenzija izvršeno je nakon 15 sati, 16:30 sati, 18 sati te 21 sat hidratacije. Uzorak vodenih suspenzija izuzet je tijekom miješanja suspenzija u volumenu od cca 10 ml. Uzorak je odmah nakon uzorkovanja filtriran i ispran s acetonom kako bi se uklonila zaostala voda te zaustavila hidratacija. Uzorci su korišteni u analizi primjenom TG/DTG-DTA, XRD i FTIR analize.

## 2.7 Termogravimetrijska analiza - TGA

Za određivanje toplinske stabilnosti uzoraka CSA cementa mjerenja su provedena na uređaju za termogravimetriju (TG/DTG-DTA) Perkin Elmer, modela Pyris Diamond, uz simultanu diferencijalnu toplinsku analizu (DTA), prikazanom na slici 12. Mjerenja su provedena na uzorcima mase u rasponu 10-15 mg i temperaturnom području 30°C-1000°C uz konstantan porast temperature od 20°C/min u atmosferi dušika (protok dušika je konstantan tijekom cijelog mjerenja i iznosio je 100 ml/min). Provedena su mjerenja uz korištenje uzoraka hidratiziranog i nehidratiziranog CSA cementa. Hidratizirani uzorci su pripremljeni u sustavima cementnih pasta i suspenzija.

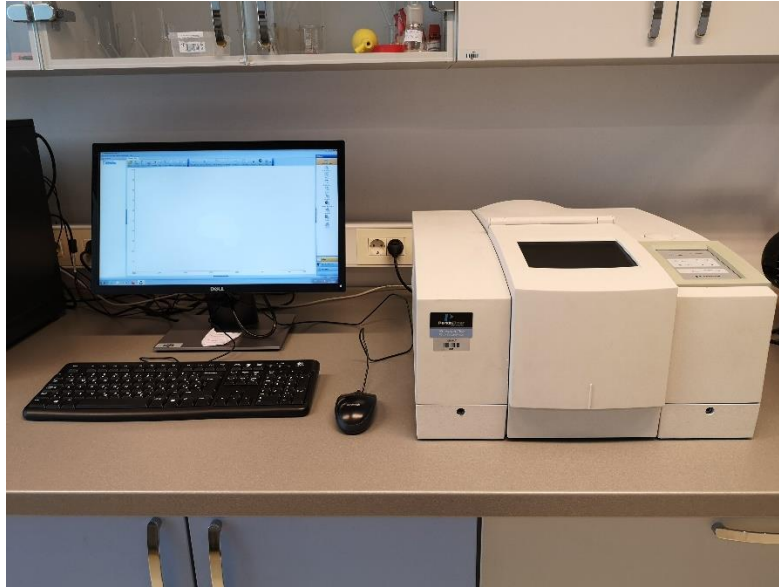




Slika 12. TG/DTG-DTA uređaj

### 2.8 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR

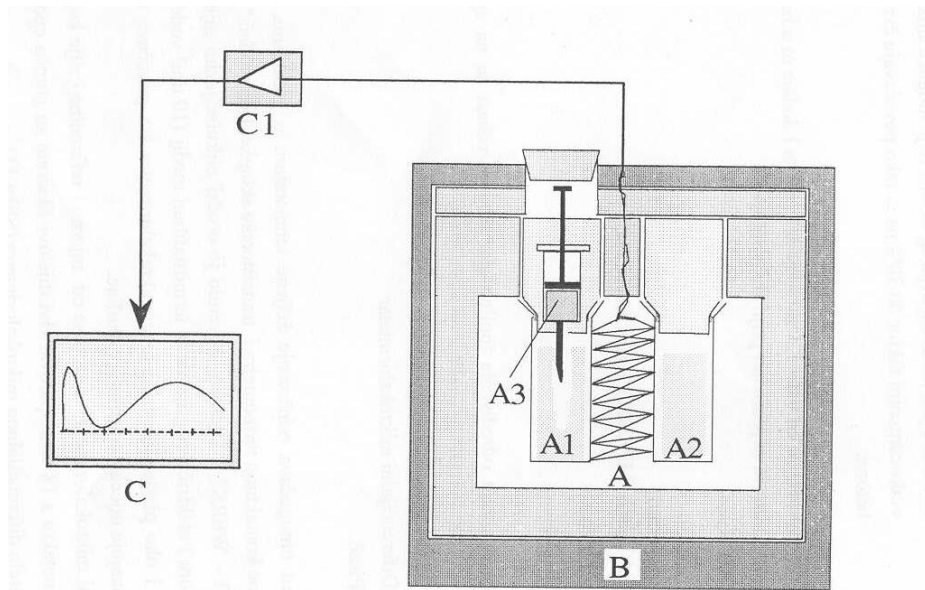
Za provedbu kvalitativnih mjerenja korištena je KBr tehnika, a mjerenja su provedena na uređaju Perkin Elmer, Spectrum One FT-IR Spectrometer, prikazanom na slici 13. Snimljeni su spektri nehidratiziranog te hidratiziranog Ali Pre Green cementa. Prije pripreme uzoraka KBr je podvrgnut sušenju na  $80^{\circ}\text{C}$  tijekom 4 sata. Za ispitivanje praškastog materijala potrebno je izraditi pastilu. Za izradu pastila izvagano je za svaki uzorak  $\sim 209$  mg KBr, te pomiješano i samljeveno u tarioniku sa 0,2-0,6 mg uzorka CSA cementa. Tako samljevena smjesa uzorka cementa i KBr postavi se u hidrauličku prešu te se ispreša pastila pod pritiskom od 10 tona. Potrebni tlak održava se nekoliko minuta. Dobivena pastila mora biti relativno prozirna i homogena.



**Slika 13.** FT-IR spektrometar

## 2.9 Diferencijalna mikrokolorimetrija

U svrhu određivanja razvijene topline hidratacije korišten je diferencijalni mikrokolorimetar, shematski prikazan na slici 14. Diferencijalni mikrokolorimetar sastoji se od radne i referentne ćelije u kojoj se nalazi hidratizirani cement. Ćelije se nalaze u termički izoliranom prostoru, međusobno su povezane termoparovima i termostatirane u vodenoj kupelji. Za provedbu eksperimenta odvažano je 4 g CSA cementa, uzorak je prebačen u polietilensku vrećicu čija je konstanta uzeta u obzir prilikom izračuna, te je uzorak potom smješten u radnu ćeliju od aluminijske. Termostatiranje uzorka vrši se u periodu do 24 sata pri konstantnoj temperaturi od  $20^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ . Nakon termostatiranja uzorka injektira se demineralizirana voda u uzorak. Vodocementni faktor je iznosio 0,5 stoga je s obzirom na korištenu masu cementa u uzorak injektirano 2 mL demineralizirane vode, čime započinje hidratacija i razvijanje topline hidratacije. Diferencijalni mikrokolorimetar spojen je na Data Logger koji bilježi podatke o termonaponu, tj. razlici napona između radne i referentne ćelije svakih 5 minuta u trajanju do 72 sata hidratacije. Nakon 72 sata hidratacije, podaci s Data Loggera obrađeni su pomoću programa „Hidratacija“. Konverzijom podataka termonapona iz mV dobiveni su podaci o toplini hidratacije te brzini hidratacije.



**Slika 14.** Diferencijalni mikrokalorimetar, A-termopar, A1-radna ćelija, A2-referentna ćelija, A3-voda za injektiranje, B-vodena kupelj, C-prikaz rezultata na računalu, C1-Data Logger [21]

Za diferencijalni mikrokalorimetar toplinski efekt  $dQ$  koji se oslobodi u kalorimetrijskoj ćeliji u vremenu  $dt$  u najjednostavnijem slučaju može se prikazati kao suma toplina  $dQ_1$  i  $dQ_2$ , tj.

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 \quad (9)$$

gdje je:

$dQ_1$  – količina topline koja daje porast temperature unutar mikrokalorimetra

$dQ_2$  – količina topline koja se izmjeni s okolinom do uspostavljanja izoternog stanja

Toplina  $dQ_1$  se može opisati

$$dQ_1 = c_p d\theta(t) \quad (10)$$

gdje je:

$c_p$  – toplinski kapacitet mikrokalorimetrijskog sustava,  $J/^\circ C$

$\theta$  – promjena temperature uzorka,  $^\circ C$

Toplina  $dQ_2$  se može opisati kao

$$dQ_2 = \alpha_k \theta(t) dt \quad (11)$$

gdje je:

$\alpha_k$  – konstanta propustljivosti mikrokalorimetrijskog sustava,  $J/(^\circ C \text{ min})$

Konstanta propustljivosti  $\alpha_k$ , definira se kao

$$\alpha_k = c_p \beta \quad (12)$$

gdje je:

$\beta$  – konstanta hlađenja, 1/min

Uzimajući u obzir pojedine moguće zamjene, sadržaj topline koja se oslobodi u mikrokalorimetskom sustavu u vremenu  $dt$  može se prikazati jednadžbom

$$dQ(t) = c_p * d\theta(t) + \alpha\theta(t)dt \quad (13)$$

Ili

$$\int_{t_0}^t Q(t) = \frac{c_p}{g} \int_{t_0}^t d\Delta(t) + \frac{1}{g} \alpha[\Delta(t)] * \int_{t_0}^t \Delta(t)dt \quad (14)$$

Konačan izraz kojim se može izračunati oslobođena toplina tijekom procesa hidratacije opisan je jednadžbom

$$Q(t) = \frac{c_p}{g_m} (\Delta U(t) + \beta \int_{t_0}^t \Delta U(t)dt) * 1000 \quad (15)$$

Gdje je  $\Delta U = U(t) - U(t=0)$ , napon u mV u odnosu na referentni napon. [21]

Da bi se jednadžba (15) mogla primjeniti potrebno je poznavati vrijednosti parametara kalorimetra:

Toplinski kapacitet mikrokalorimetra,  $C_p = 43,4368 \text{ J/}^\circ\text{C}$

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

Konstanta hlađenja,  $\beta = 0,022 * 60 \text{ 1/s}$

Masa uzorka,  $m = 4,0000 \text{ g}$

**REZULTATI I RASPRAVA**

### 3 REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1 Karakterizacija cementa

Za provedbu eksperimentalnog dijela u ovom radu korišten je komercijalno dostupan CSA cement naziva Ali Pre Green, kao proizvod tvrtke Italcementi, HeidelbergCement Group. Njegov kemijski sastav i zastupljene faze minerala klinkera prikazani su u tablici 3. i 4.

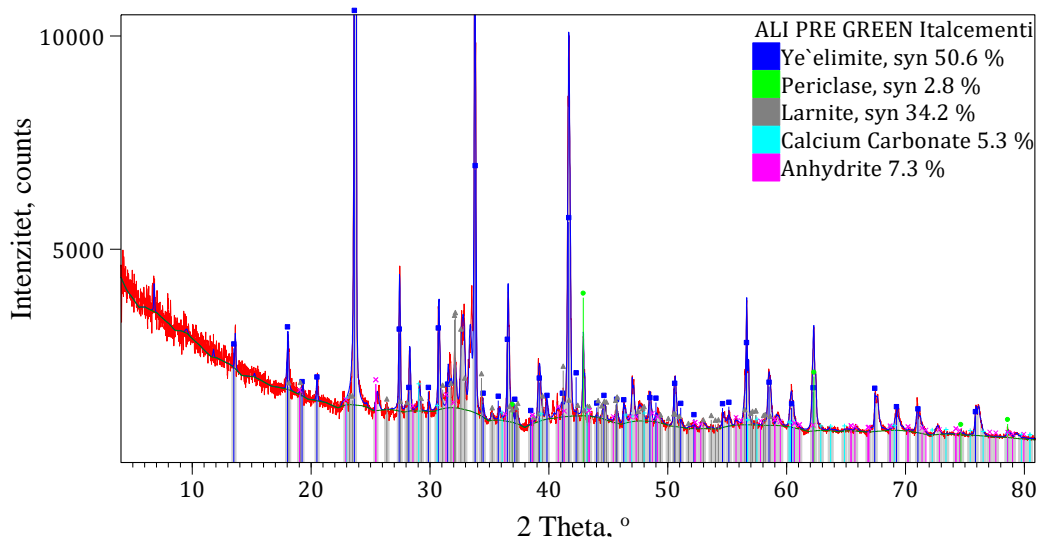
**Tablica 3.** Glavne komponente klinkera i njihova zastupljenost u cementu Ali Pre Green

Glavne faze (%)		
$C_4A_3\bar{S}$	$C_2S$	$C\bar{S}$
$\geq 58$	$\leq 25$	$\leq 5$

**Tablica 4.** Kemijski sastav cementa Ali Pre Green

Kemijski sastav (%)					
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO
36-41	$\leq 9,2$	27-33	$\leq 1,6$	10-14	$\leq 5$

Mineraloški sastav nehidratiziranog Ali Pre Green cementa određen je i difrakcijom X-zraka na prahu, a difrakcijski uzorak i rezultati analize prikazani su na slici 15.

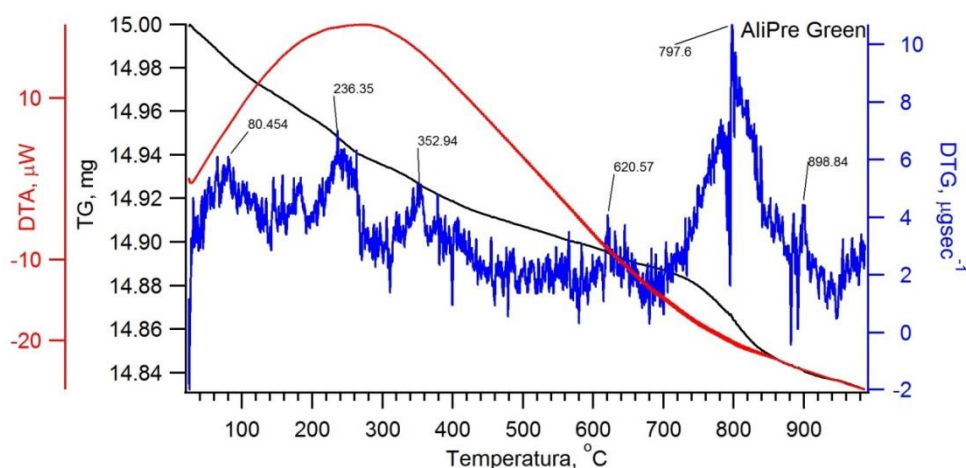


**Slika 15.** XRD snimak polikristalnog uzorka Ali Pre Green cementa

Udio pojedine prisutne mineralne komponente u cementu dobiven je usporedbom difrakcijske slike sa referentnim vrijednostima koje se nalaze u bazi podataka ICDD PDF-2 Released 2020. Prema kvalitativnoj analizi ispitivani uzorak CSA cementa sastoji se od

minerala jelimita ( $C_4A_3\bar{S}$ ), belita ( $C_2S$ ), magnezijevog oksida ( $MgO$ ), kalcijevog karbonata ( $CaCO_3$ ) i anhidrita ( $CaSO_4$ ). Direktnom derivatnom kvantitativnom metodom određen je maseni udio pojedinog minerala u cementu te je time udio minerala jelimita ( $C_4A_3\bar{S}$ ) 50,6 mas.%, belita ( $C_2S$ ) 34,2 mas.%, magnezijevog oksida ( $MgO$ ) 2,8 mas.%, kalcijevog karbonata ( $CaCO_3$ ) 5,3 mas.% i anhidrita ( $CaSO_4$ ) 7,3 mas.%. Mineraloški sastav CSA cementa ukazuje na bitno drugačiji mineraloški sastav u odnosu na portland cimente u kojima dominira udio minerala alita ( $C_3S$ ) i belita ( $C_2S$ ) ( $\Sigma(C_3S + C_2S) > 80$  mas.%).

Toplinska stabilnost nehidratiziranog CSA cementa ispitivana je uz korištenje TG/DTG-DTA uređaja, a rezultati analize prikazani su na slici 16. i u tablici 5.



**Slika 16.** TG/DTG-DTA krivulja uzorka Ali Pre Green cementa

**Tablica 5.** Temperaturni intervali i gubitak mase nehidratiziranog cementa Ali Pre Green

Uzorak	Temperaturni interval/°C	$\Delta m$ , mg	mas%	$T_{max}/^{\circ}C$	Ukupni gubitak
<b>APG</b>	27,8-148,7	0,032	0,213	80,454	0,166
	148,7-288,6	0,030	0,2	236,35	
	288,6-670,3	0,047	0,313	620,57	
	670,3-911,6	0,050	0,333	797,6	

Toplinska analiza nehidratiziranog Ali Pre Green cementa (slika 16.) prikazuje dekompoziciju gipsa ( $CaSO_4 \times 2H_2O$ ) u anhidrit poluhidrat ( $CaSO_4 \times 1/2H_2O$ ) u temperaturnom području 27,8°C-148,7°C. Sljedeći gubitak mase u temperaturnom području 148,7°C-288,6°C posljedica je dekompozicije anhidrita poluhidrata ( $CaSO_4 \times 1/2H_2O$ ) u anhidrit ( $CaSO_4$ ), a pri temperaturama 670,3°C-911,6°C dolazi do dekompozicije kalcijevog karbonata ( $CaCO_3$ ) u kalcijev oksid ( $CaO$ ).

Granulometrijska analiza cementa napravljena je metodom prosijavanja kako je opisano u poglavlju 2.4, kako bi se dobio uvid u distribuciju veličine čestica cementa, a rezultati analize prikazani su u tablici 6.

Veličina čestica cementa, a time i specifična površina cementa osim mineraloškog sastava bitno utječu na kemijsku reaktivnost istog. Cement u kojem je povećan udio sitnijih čestica cementa kao posljedica boljeg mljevenja pokazuje i veću ukupnu specifičnu površinu cementa. [22] Veća ukupna površina cementnih čestica omogućava veću površinu koja može doći u dodir s vodom, što dovodi do ubrzanja reakcija koje se odvijaju između cementa i vode, time će se i proces hidratacije koji se odvija u reakcijskom sustavu cement-voda odvijati brže.

**Tablica 6.** Prikaz rezultata granulometrijske analize prosijavanjem

<i>i</i>	Područje frakcije $x_i/\mu\text{m}$	$dx_i/\mu\text{m}$	$x_{sr}/\mu\text{m}$	$m(x_i)/\text{g}$	$\frac{m(x_i)}{m_{uk}}$	$Q_3(x_i)$	$q_3(x_i)/\mu\text{m}$
4	250-125	125	187,5	1,6472	0,0165	1	0,000132
3	125-63	62	94	20,0888	0,2009	0,983	0,00324
2	63-45	18	54	70,6008	0,7060	0,783	0,0390
1	45-0	45	22,5	7,2734	0,0727	0,077	0,00162
$m_{uk}=100\text{g}$							
	otvori sita		$x_{sr} = \frac{x_i + x_{i-1}}{2}$	$m_{uk} = \sum_{i=1}^n m(x_i)$		$Q_3(x_i) = \sum \frac{m(x_i)}{m_{uk}}$	$q_3(x_i) = \frac{m(x_i)}{dx}$

$dx_i$  - širina intervala, a predstavlja veličine čestica zaostalih između dvaju susjednih sita

$Q_r(x_i)$  – kumulativni udio čestica manjih od oznake finoće  $x_i$ . Predstavlja sumu udjela svih veličinskih frakcija koje su prošle kroz sito otvora  $x_i$

Indeks  $r$  ukazuje na tip raspodjele koja može biti brojčana, volumna ili masena. Određivana je masena raspodjela stoga je  $r=3$ .

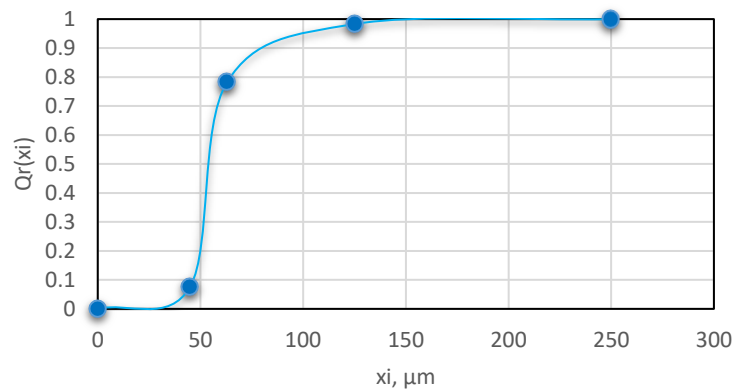
$q_r(x_i)$  – funkcija gustoće raspodjele, predstavlja udio pojedine veličine čestice unutar intervala  $dx$

$m(x_i)$  – masa uzorka na situ finoće  $x_i$

$m_{uk}$  – ukupna masa prosijanog uzorka.



Rezultati granulometrijske analize obrađeni su kumulativnom funkcijom raspodjele  $Q_3(x)$ , što je prikazano na slici 17.

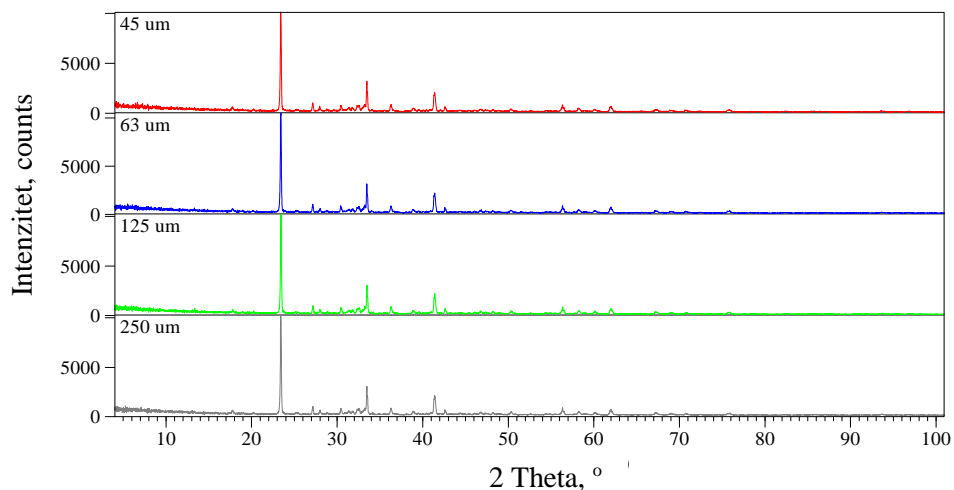


**Slika 17.** Prikaz kumulativne funkcije raspodjele veličine čestica

Iz tabličnih i grafički prikazanih rezultata granulometrijske analize prosijavanjem može se zaključiti da je udio finih čestica cementa manjih od 63  $\mu\text{m}$  u iznosu od 78,3 mas.% te je raspodjela veličina čestica ujednačena.

Dobivene frakcije Ali Pre Green cementa, frakcije dobivene prosijavanjem cementa napravljena je i rendgenska difrakcija na prahu kako bi se utvrdilo da li sve frakcije bez obzira na veličinu čestica imaju isti ili različit mineraloški sastav.

Dobivene difrakcijske slike na različitim frakcijama cementa prikazane su na slici 18.



**Slika 18.** Usporedba difrakcijskih slika uzorka cementa ALI Pre Green-a različitih frakcija

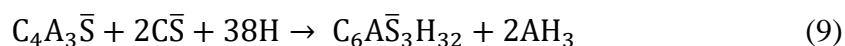
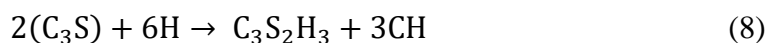
Iz usporedbe difrakcijskih slika različitih frakcija cementa ALI Pre Green-a vidljivo je da među frakcijama nema razlike u mineraloškom sastavu.

### 3.2 Određivanje početka i kraja vezivanja – normalna konzistencija

Početak i kraj vezivanja te normalna konzistencija određeni su sukladno standardu HRN EN 196-3:2016.

Vodocementni faktori pripremljenih cementnih pasta kojima je zadovoljena normalna konzistencija su u rasponu 0,30-0,32, odnosno količina vode koju je potrebno dodati u 300 g CSA cementa je u rasponu 90-96 mL.

Rezultati ukazuju da je za zadovoljavanje normalne konzistencije CSA cementa potreban veći vodocementni faktor nego za zadovoljavanje normalne konzistencije portland cementa. [23] Veća količina vode CSA cementima je potrebna zbog formiranja etringita za razliku od količine vode potrebne za formiranje C-S-H faze kod portland cemenata, što je vidljivo u jednadžbama (8) i (9):



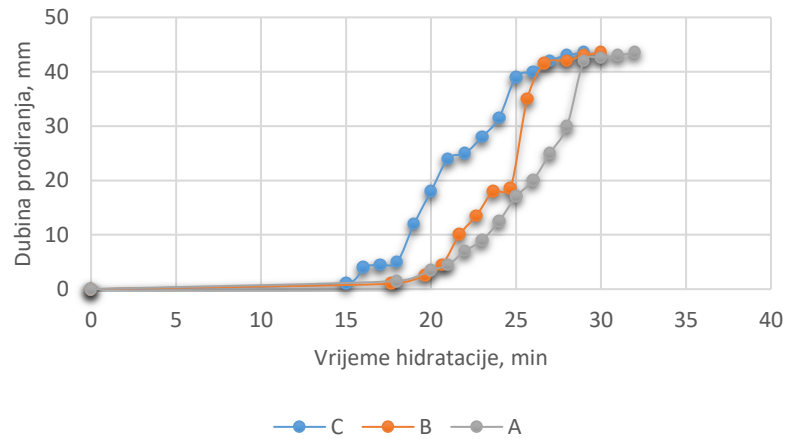
Općenito kod CSA cemenata vrijedi da količina vode potrebne za hidrataciju jelimita sa stehiometrijskom količinom anhidrita kako bi se formirao etringit, zahtjeva maseni omjer  $v/c=0,78$ . To znači da CSA cement koji sadrži 50 mas.% jelimita treba imati  $v/c=0,5$ . [24] Za pripremu cementnih pasta u ovom radu uzeti su manji vodocementni faktori ( $v/c=0,30-0,32$ ).

**Tablica 9.** Rezultati ispitivanja početka i kraja vezivanja u sustavima cementnih pasta pripremljenih s Ali Pre Green cementom uz korištenje  $v/c$  omjera 0,32 (A), 0,31 (B), 0,30 (C)

	Oznake pripremljenih cementnih pasta		
	A	B	C
Specifična površina [cm <sup>2</sup> /g]	4750±250	4750±250	4750±250
Masa cementa [g]	300	300	300
Dodatak vode [g]	96	93	90
Masa uzorka [g]	396	393	390
$v/c$	<b>0,32</b>	<b>0,31</b>	<b>0,30</b>
Vrijeme početka vezivanja [min]	18	17	15
Vrijeme kraja vezivanja [min]	32	30	29
Trajanje vezivanja [min]	14	13	14

Iz rezultata vremena vezivanja za pripravljene uzorke cementnih pasta A, B i C prikazanih u tablici 9. vidljivo je da se radi o brzovezujućem cementu, gdje je izmjereno ukupno vrijeme trajanja vezivanja u rasponu od 13 do 14 minuta što ukazuje na relativno kratko vrijeme vezivanja. CSA cement spada u skupinu brzovezujućih cemenata i jako je reaktivan cement

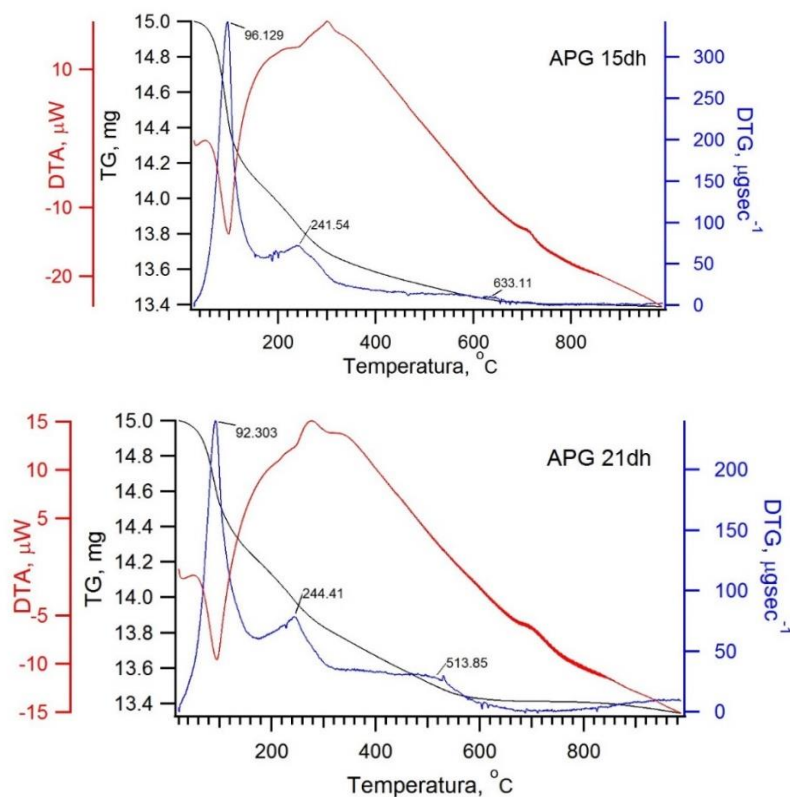
zbog prisustva visokog sadržaja vrlo reaktivnog minerala jelimita ( $C_4A_3\bar{S}$ ) koji s kalcijevim sulfatom ( $CaSO_4$ ) u prisutnosti vode vrlo brzo hidratizira gradeći etringitnu fazu u ranoj fazi hidratacije koja u svojoj strukturi ima vrlo visoki sadržaj vode što je jedan od glavnih razloga ubrzanog procesa vezivanja cementa. Prema vremenu trajanja vezivanja koje za brzovezujuće cimente iznosi 30 min ovisno o sadržaju minerala jelimita, vrsti i sadržaju manje zastupljenih mineralnih faza i količini i reaktivnosti prisutnog kalcijevog sulfata korišteni Ali Pre Green cement može se svrstati u brzovezujuće. [25] U sustavima portland cementa, uz v/c omjer 0,28 vrijednosti početka i kraja vezivanja se pomiču prema kasnijim vremenima hidratacije te je završetak vezivanja za CEM I 42,5R u vrijednosti cca 180 minuta. [3] Mjerni podatci ukazuju da se promjenom vodocementnog faktora, odnosno količine dodane vode u cement mijenja vrijeme početka vezivanja cementa. Početak vezivanja cementa pretpostavlja period od trenutka dodatka vode u cement koji predstavlja početak hidratacije, do početka stvrdnjavanja cementne paste. Početak vezivanja cementne paste pripravljene s v/c omjernom 0,30 (C) započinje već nakon 15 minuta. Iz rezultata početka vezivanja slika 19, tablica 9. u sustavima pasta pripremljenih s v/c omjerom 0,31 odnosno 0,32 početak vezivanja pomiče se prema kasnijim vremenima hidratacije na 17 odnosno 18 minuta. Bitno je uočiti da raniji početak vezivanja ne znači nužno i kraće ukupno trajanje vezivanja. Naime, iako je uzorak C s vodocementnim faktorom 0,30 najranije počeo vezivati, ukupno trajanje vezivanja iznosilo je 14 minuta, kao i kod uzorka A koji ima vodocementni faktor 0,32. Budući da je voda u sustavima i reagens, tj. reaktivna faza koja sudjeluje u reakcijama hidratacije i ista je sadržana u produktu hidratacije za očekivati je da će smanjen sadržaj vode u pripravi pasta utjecati na smanjenje hidratacijskih produkata. Kraj vezivanja nužno ne označava stvarni kraj procesa hidratacije te je moguće da u tako pripremljenoj cementnoj pasti koja naknadno dođe u doticaj s vodom neproreagirani jelimit reagira dajući nove hidratacijske produkte. [23] Zbog toga je bolje odabrati veći vodocementni faktor s kojim vezivanje započinje nešto kasnije, što će omogućiti i lakšu obradljivost cementa, veću proreagiranost, a samim time potpuniju hidrataciju i više hidratacijskih produkata poput etringita.



**Slika 19.** Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama

### 3.2.1 Toplinska stabilnost CSA cementnih pasta

Ispitana je toplinska stabilnost razvijenih hidratacijskih produkata u sustavima cementnih pasta pripremljenih s vodocementnim faktorom ( $v/c=0,3$ ) nakon 15 i 21 dana hidratacije. Mjerenja su napravljena pomoću uređaja za termogravimetrijsku analizu, TG/DTG-DTA. Na slici 20. i tablici 10. prikazani su rezultati mjerenja.



**Slika 20.** TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta nakon 15 (APG 15 dh) i 21 (APG 21 dh) dana hidratacije,  $v/c=0,3$

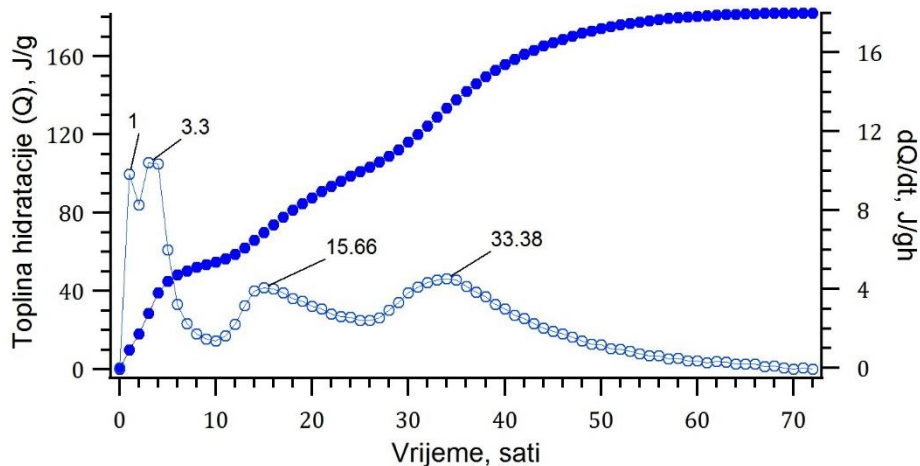
**Tablica 10.** Temperaturni intervali i gubitak mase uzoraka cementne paste nakon 15 i 21 dana hidratacije

Uzorak	Temperaturni interval/°C	$\Delta m$ , mg	mas. %	$T_{max}/^{\circ}C$	Ukupni gubitak mase/mg
APG 15 dh	33-167	0,924	6,16	96,129	1,611
	167-361,9	0,453	3,02	241,54	
	693,2-767,6	0,007	0,047	633,11	
APG 21 dh	32,5-178	0,794	5,29	92,303	1,650
	178-350,1	0,447	2,98	244,41	
	455,8-632,6	0,167	1,11	513,85	

Na slici 20. vidljiva je sličnost između TG/DTG-DTA krivulja za uzorak od 15 dana i 21 dana hidratacije. Za oba uzorka cementnih pasta karakteristična su 3 gubitka mase, karakterizirana vršnim temperaturama DTG krivulje pri približnim vrijednostima temperatura 100°C, 240°C te 500°C. Najveći gubitak mase predstavlja gubitak na TG krivulji u temperaturnom rasponu od 30 °C do 167 °C (APG 15 dh) odnosno 178 °C (APG 21 dh). Navedeni gubitak mase posljedica je gubitka slobodne vode, vode iz etringita i kemijski vezane vode sadržane u C-S-H fazi. Prema dosadašnjim istraživanjima navodi se da je etringit dosta nestabilan pri višim temperaturama zbog čega dolazi do gubitka molekula vode koje se nalaze u strukturi etringita, što potvrđuje rani raspad etringita. [19] Drugi gubitak mase pripisuje se raspadu etringita pri temperaturi od 240°C, a treći gubitak mase koji je ujedno iznosom najmanji posljedica je raspada monosulfata koji tijekom procesa hidratacije nastaje faznom transformacijom etringita, a do njegovog raspada dolazi pri temperaturama od 500°C i više. Usporedbom vrijednosti u tablici 10., dobivenih analizom TG/DTG-DTA krivulja, vidljivo je kako su vrijednosti prva dva gubitka mase za oba uzorka hidratiziranog CSA cementa vrlo bliskih vrijednosti u odnosu na treći karakteristični gubitak pri povišenim temperaturama (u temperaturnom intervalu od 455-632°C). Kod uzorka paste nakon 21 dana hidratacije vrijednost masenog gubitka za monosulfat iznosi 1,11 mas.%, dok nakon 15 dana hidratacije iznosi 0,047 mas.%. Za stvaranje monosulfata u procesu hidratacije potrebno je više vremena pa sve upućuje na to da je nakon 21 dana hidratacije više etringita prešlo u monosulfat, nego što je to bilo nakon 15 dana hidratacije.

### 3.2.2 Toplina hidratacije CSA cementa

Diferencijalnom mikrokalorimetrijom određena je toplina hidratacije CSA cementne paste pripravljene s vodocementnim faktorom 0,5 ( $v/c=0,5$ ). U trenutku početka hidratacije koja je egzotermna reakcija, temperaturna razlika između dviju ćelija generira elektromotornu silu koja je proporcionalna prijenosu topline koja se oslobađa u hidratizirajućem cementu. Iz izmjerenih vrijednosti termonapona određene su vrijednosti oslobođene topline u vremenu, a iz njih su određene i vrijednosti brzine hidratacije. Na slici 21. prikazani su rezultati mjerenja, krivulje ovisnosti topline hidratacije te brzine hidratacije o vremenu.



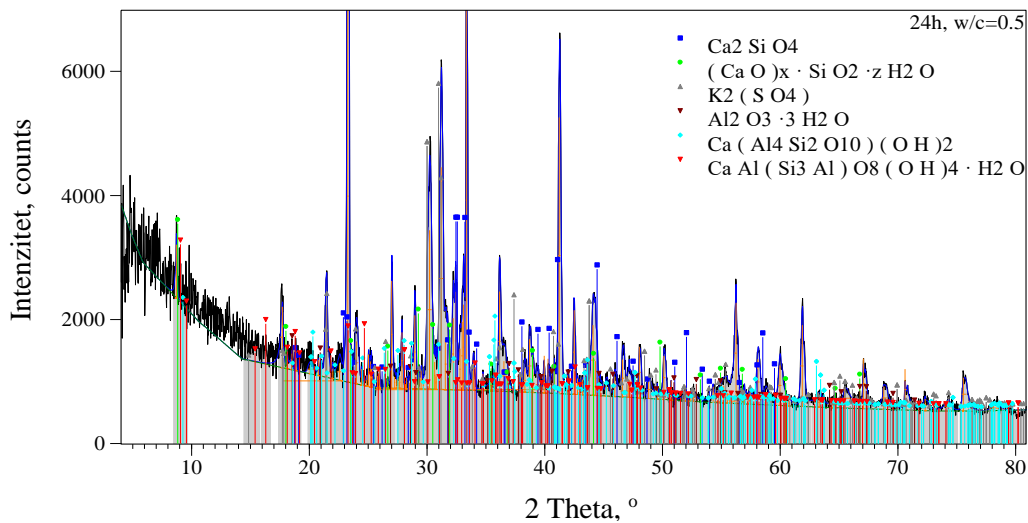
**Slika 21.** Ovisnost topline i brzine hidratacije o vremenu za CSA cementnu pastu ( $v/c=0,5$ )

Tijekom perioda hidratacije do 72 sata oslobođena je toplina hidratacije od 181,91 J/g. Iako se CSA cement smatra jako reaktivnim i brzovezujućim, za očekivati je kako će vrijednost oslobođene topline tijekom hidratacije biti visoka već tijekom perioda od 24 sata hidratacije no to u ovom istraživanju nije slučaj. Literaturne vrijednosti hidratacije CSA cementa su u iznosima od 400 J/g. [23] Na oslobođenu toplinu tijekom hidratacije utječe cijeli niz parametara kao što je specifična površina cementa, mineraloški sastav, temperatura pri kojoj se odvija reakcija hidratacije, količina dodane vode. Ovisnost oslobođene topline ovisi i o tome nalazi li se u sustavu gips ili anhidrit, zbog njihove različite topljivosti u vodi. [26] Korištenjem različitih vrijednosti parametara koji utječu na oslobođenu toplinu hidratacije tijekom pojedinog eksperimenta, bit će i vrijednosti oslobođene topline hidratacije različite, što objašnjava odstupanje vrijednosti oslobođene topline hidratacije mjerenja (181,91 J/g) od navedene literaturne vrijednosti (400 J/g). Proces hidratacije je kompleksan proces, a toplina koja se oslobađa tim procesom ovisi o hidrataciji minerala klinkera cementa odnosno jelimita, belita,

gipsa i drugih prisutnih komponenti u cementu. Na slici 21. koja prikazuje ovisnost topline i brzine hidratacije o vremenu vidljiva su tri perioda ubrzane hidratacije koji su popraćeni s povećanjem oslobođene topline hidratacije koji se javljaju tijekom 72 sata hidratacije. Prilikom prvog kontakta cementa s vodom oslobađa se toplina, a takva brza reakcija u kratkom periodu karakterizirana je pojavom maksimuma u krivulji Q-t u ranom periodu hidratacije, odnosno isti je vidljiv već nakon jednog sata. Nakon toga slijedi i najviši maksimum koji krivulja doseže već nakon 3,3 sata hidratacije, a ista je posljedica otapanja i reakcije jelimita i/ili gipsa s vodom te nastajanje etringita i amornog aluminijevog hidroksida. Nakon početnog perioda ubrzanog oslobađanja topline, dolazi do smanjenja brzine hidratacije što se može pripisati tome da je u brznoj reakciji s vodom formirana velika količina etringita, te se ti hidratacijski produkti smještaju oko zrna cementa što onemogućuje daljnju reakciju dijela minerala klinkera s vodom. Nakon perioda usporenog oslobađanja topline i smanjene brzine hidratacije, javlja se drugi period hidratacije nakon 15,66 sati hidratacije gdje se povećava količina oslobođene topline i brzina hidratacije koja raste na račun reakcije neproreagirane količine jelimita i gipsa, uz formiranje sekundarnog etringita. U tom području hidratizira i belit –  $C_2S$ , koji reagira sa nastalim amornim  $AH_3$  te formira stratlingit. [27] Od stvaranja sekundarnog etringita pa sve do 25 sati hidratacije smanjuje se brzina hidratacije, ali još uvijek u sustavu ima neproreagiranih minerala klinkera. Pošto je u CSA cementu najzastupljenija mineralna komponenta jelimit, moguća je njegova reakcija sa vodom koje je bilo dovoljno jer je vodocementni faktor 0,5, ali u tom slučaju nastaje monosulfat jer je gips potrošen na reakciju formiranja etringita. Stvaranjem monosulfata oslobađa se toplina hidratacije sve do 33,38 sati od početka hidratacije što karakterizira treći period hidratacije, te nakon tog perioda oslobođena toplina i brzina hidratacije konstantno opadaju i dosežu minimalnu vrijednost nakon 72 sata hidratacije.

### 3.2.3 XRD-paste

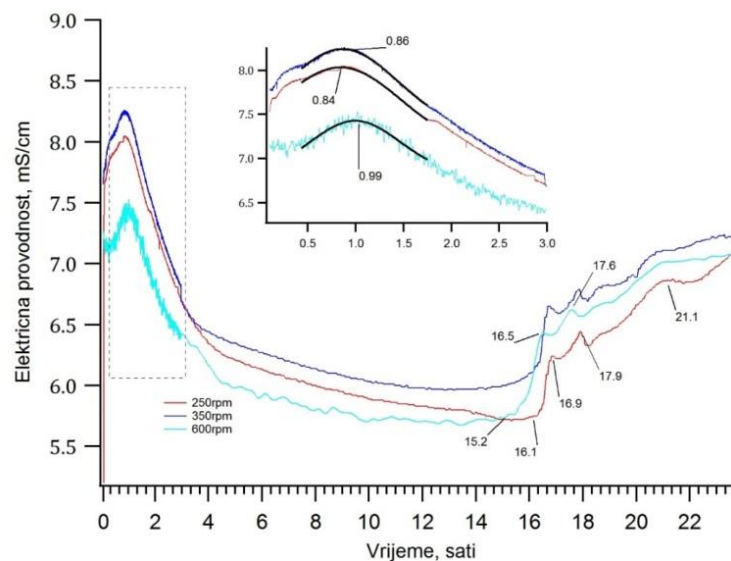
Analiza difrakcijskog uzorka hidratiziranog CSA cementa u sustavu cementne paste koja je pripravljena s vodocementnim faktorom 0,5 nakon 24 sata hidratacije pokazuje prisutnost neproreagiranog anhidrida minerala belita,  $C_2S$ . Prisutnost neproreagiranog minerala ukazuje na to da bi dodatak vode tijekom pripreme cementne paste trebao biti veći od 0,5. Iz rezultata XRD analize, prikazanih na slici 22. vidljivo je da su glavni produkti hidratacije C-S-H, CAH i AH kao hidratizirana faza sve dok etringit, nakon 24 sata hidratacije, nije pronađen u strukturno uređenom obliku što sugerira da je isti u ranijoj fazi hidratacije transformiran u monosulfatni oblik.



**Slika 22.** XRD snimak cementne paste  $w/c=0,5$  nakon 24 sata hidratacije

### 3.3 Hidratacija u sustavima vodenih suspenzija

Hidratacija u sustavima cementnih pasta s povećanim sadržajem vode i uz prisutno miješanje je provedeno u svrhu ubrzanog procesa hidratacije u sustavima cement – voda. Kao i utjecaj različitih brzina miješanja na procese hidratacije, te pretpostavke vrlo visokog suviška vode za očekivati je u vrlo kratkom periodu i visoki stupanj proreagiranoosti koji se za portland cement uzima da je 100% hidratacija već nakon 24 sata hidratacije. Vrijednosti električne provodnosti u sustavu cementnih suspenzija s omjerom  $w/c = 4$  u ovisnosti i o brzini miješanja (brzina miješanja 250, 350 i 600 rpm) prikazani su na slici 23.



**Slika 23.** Promjena električne provodnosti u sustavima vodenih suspenzija u ovisnosti u vremenu hidratacije cementa i brzini miješanja suspenzije



Mjerenja su provedena pri različitim brzinama okretaja zbog različitog otpora koji se mijenjanjem broja okretaja stvara između suspenzije i otvora elektrode u kojem se nalazi senzor. Na slici 23. prikazani se rezultati mjerenja električne provodnosti i iz istih je vidljivo da električna provodnost u sustavima ovisi o brzini miješanja na način da veća brzina miješanja utječe na povećanje električne provodnosti pri brzini okretaja od 350 rpm. Daljnje povećanje brzine miješanja ne pokazuje povećanje električne provodnosti nego naprotiv, mjerenje vrijednosti električne provodnosti su niže u odnosu na druga dva mjerenja. Uočeno upućuje na sniženu hidratacijsku aktivnost koja može biti posljedica segregacije materijala i loše homogenizacije zbog neadekvatnih uvijeta miješanja i najvjerojatnije potrebe za umetanjem razbijača virova koji bi omogućili bolje miješanje u vodenim suspenzijama. Krivulje mjerenja provedenih pri brzini od 250 i 350 okretaja po minuti pokazuju dosta sličnosti, iako je pri mjerenju s 250 okretaja po minuti prostor elektrode bio zapunjen talogom cementa, dok pri 350 okretaja po minuti to nije bio slučaj. Zbog razlike između te dvije krivulje i krivulje mjerenja pri 600 okretaja po minuti, gdje su vidljive oscilacije zbog prevelikog broja okretaja i čestih promjena vrijednosti električne provodnosti te je skraćen period mirovanja, zaključuje se da je optimalan broj okretaja za provođenje eksperimenta oko 350 okretaja po minuti. Pored broja okretaja, na rezultate mjerenja mogu utjecati temperatura i plinovi iz atmosfere, što je spriječeno održavanjem konstantne temperature suspenzije pri 20°C te izoliranošću sustava od utjecaja CO<sub>2</sub> i ostalih plinova iz atmosfere.

Iz vrijednosti i karakterističnog izgleda mjernih podataka električne provodnosti (slika 23.) o vremenu hidratacije može se opisati proces hidratacije CSA cementa tako da se podijeli u četiri intervala. Električna provodnost kontrolirana je prisustvom otopljenih iona, pa što je u suspenziji veća koncentracija otopljenih iona to će i vrijednosti električne provodnosti biti veće. Onog trenutka kada cement dođe u doticaj s vodom započinje otapanje Ca<sup>2+</sup>, [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iona, koje se intenzivno odvija prvih sat vremena, zbog čega je potrebno pratiti provodnost u što kraćim vremenskim intervalima. Prvi interval se događa u trenutku kada se u vodu doda cement, što je na slici 23. vidljivo kao veliki porast vrijednosti električne provodnosti i predstavlja prvi maksimum električne provodnosti. Prvi maksimum električne provodnosti javlja se nakon sat vremena hidratacije, a nastaje otapanjem minerala jelimita (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄), belita (C<sub>2</sub>S) te anhidrita CaSO<sub>4</sub> i MgO. Hidratacija jelimita vrlo brzo nakon otapanja u reakciji s CaSO<sub>4</sub> tvori i hidratacijom nastali etringit (C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub>). Nakon prvih sat vremena hidratacije električna provodnost polako opada što predstavlja drugi interval u opisu procesa hidratacije,

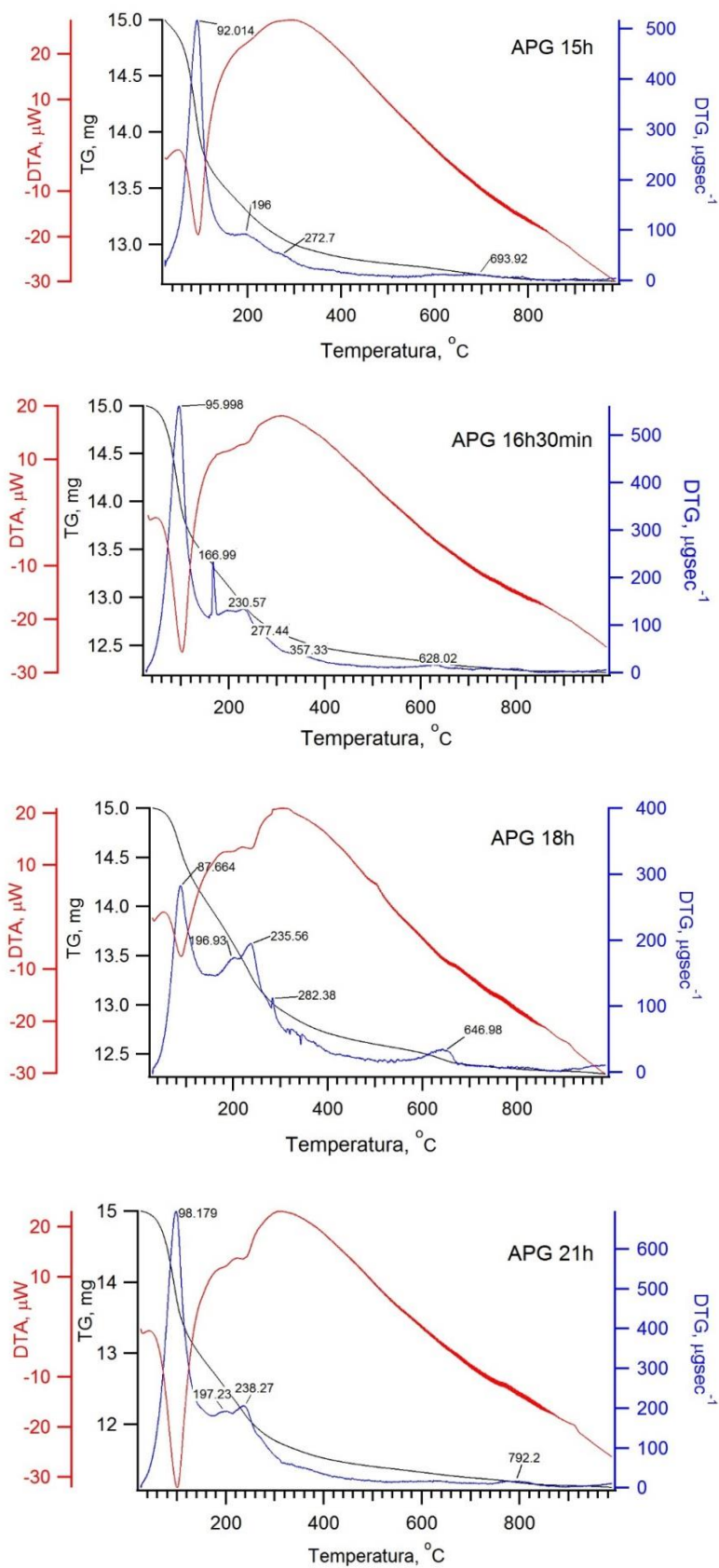
te ujedno i vjerojatno najveću brzinu taloženja etringita. Drugi interval predstavlja period usporavanja i traje do dva sata, a u tom periodu smanjuje se koncentracija otopljenih iona odnosno otopina postaje zasićena određenom ionskom vrstom. Nakon perioda usporavanja slijedi period mirovanja koji traje najduže, čak 12 do 16 sati ovisno o eksperimentalnim uvjetima odnosno o broju okretaja mješalice i uvjetima u suspenziji. U periodu usporavanja nema značajnog povećanja koncentracije otopljenih iona, vrijednosti električne provodnosti su skoro konstantne. No zbog omjera voda/cement=4 i prisutnosti velike količine vode u suspenziji koja omogućava odvijanje reakcija hidratacije, nije moguće da period mirovanja označava kraj hidratacije, pa je nakon perioda mirovanja uočljiv ponovni rast vrijednosti električne provodnosti i pojava novih maksimuma, što čini bitnu razliku u usporedbi s praćenjem električne provodnosti kod portland cementa kod kojeg vrijednosti električne provodnosti dostižu svoj maksimum na početku hidratacije te se nakon toga nastavlja konstantan pad vrijednosti električne provodnosti. Pojavu ponovnog porasta električne provodnosti nakon više od 12 sati hidratacije može prouzročiti naknadno otapanje minerala belita ( $C_2S$ ) koji sporije reagira u reakcijama hidratacije u kojima s vodom daje C-S-H fazu i portlandit, CH. Period porasta vrijednosti električne provodnosti može se pripisati i naknadnom stvaranju etringita (AFt) ili formiranju monosulfata (AFm). U slučaju da je povećanje električne provodnosti izazvano formiranjem monosulfata, to znači da nema otapanja kalcijevog sulfata već neproreagirani jelimit reagira s vodom tvoreći monosulfat. Nakon perioda porasta električne provodnosti slijedi posljednji period do 24 sata hidratacije u kojem nema značajnih promjena provodnosti, a pretpostavlja se hidratacija manje zastupljenih mineralnih faza cementa.

Toplinska stabilnost hidratiziranog CSA cementa ispitana je kako bi se utvrdila toplinska stabilnost hidratacijom nastalih faza u vodenim suspenzijama CSA cementa. Uzorak iz vodene suspenzije je uzorkovan nakon 15 sati, 16:30 sati, 18 sati te 21 sat hidratacije, u vremenima koji na krivuljama električne provodnosti ukazuju na nagle skokove u provodnosti. Uzorak suspenzije je profiltriran te ispran s acetonom kako bi se zaustavila daljnja hidratacija. Nakon uzorkovanja mjerenja su provedena u karakterističnim vremenima pomoću TG/DTG-DTA analize. U tablici 11. i na slici 24. prikazani su rezultati mjerenja toplinske stabilnosti uzoraka CSA cementa pripremljenih u vodenim suspenzijama.

**Tablica 11.** Temperaturni intervali i gubitak mase uzoraka pripremljenih u vodenoj suspenziji nakon 15 (APG 15h), 16:30 (APG 16h30min), 18 (APG 18h ) i 21 sat (APG 21h)

Uzorak	Temperaturni interval/°C	$\Delta m/mg$	mas. %	$T_{max}/^{\circ}C$	Ukupni gubitak mase/mg
<b>APG 15h suspenzija</b>	29,4-162,4	1,506	10,04	92,014	2,299
	162,4-247,1	0,329	2,19	196	
	247,1-378,6	0,218	1,45	272,7	
	605,2-769,6	0,082	0,55	693,92	
<b>APG 16h30min suspenzija</b>	37-147,3	1,53	10,2	95,998	2,785
	179,3-213,1	0,208	1,39	166,99	
	213,1-254,6	0,237	1,58	230,57	
	254,6-312,6	0,181	1,21	277,44	
	312,6-430,9	0,168	1,12	357,33	
<b>APG 18h suspenzija</b>	563,5-666,5	0,067	0,45	628,02	2,693
	40,1-146,8	0,965	6,43	87,664	
	146,8-213,3	0,511	3,41	196,93	
	213,3-259,2	0,365	2,43	235,56	
<b>APG 21h suspenzija</b>	574,1-676,1	0,132	0,88	646,98	3,887
	31,9-169,9	2,219	14,79	98,179	
	169,9-312,5	1,042	6,95	238,27	
	736,8-855,9	0,079	0,53	792,2	

Na slici 24. prikazana je ovisnost TG/DTG-DTA krivulja o temperaturi samog uzorka s naglašenim vršnim temperaturama za DTG krivulje

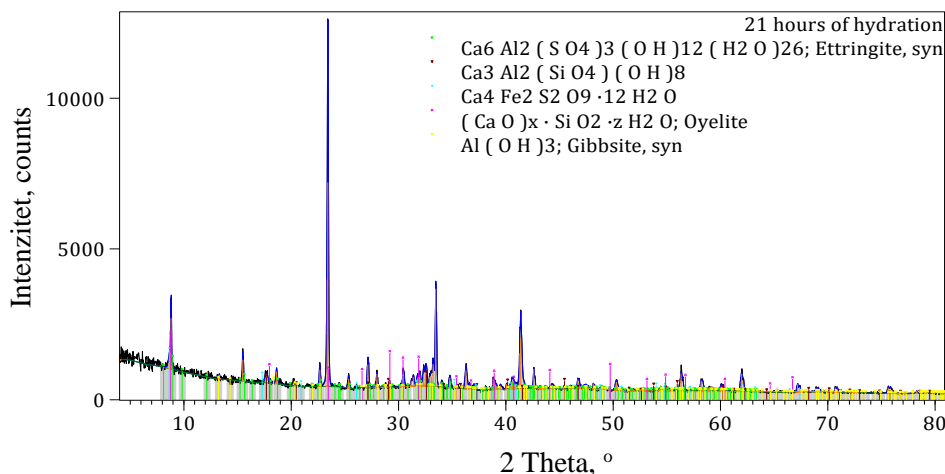


**Slika 24.** TG/DTG-DTA snimci uzoraka pripremljenih u vodenoj suspenziji nakon 15, 16:30, 18 i 21 sat hidratacije, v/c=4

Iz prikazanih rezultata mjerenja može se izdvojiti nekoliko karakterističnih područja gubitaka mase. Prvi gubitak mase i iznosom najveći gubitak javlja se u temperaturnom području 29,4-169,9°C a predstavlja gubitak vode iz nastalog etringita pri maksimalnim temperaturama od ~90°C, gubitak slobodne vode i gubitak kemijski vezane vode u C-S-H fazi. Mjerni podaci dani u tablici 11. ukazuju da je nakon 21 sat hidratacije iznos gubitka vode iz etringita najveći, 14,79 mas%, jer se nakon dužeg vremena hidratacije formiralo više etringita pa je samim time veći i gubitak vode iz nastalog etringita. Daljnjim povećanjem temperature, pri vrijednostima od 200°C dolazi do raspada amorfnog aluminijskog hidroksida i etringita. Vrijedi kao i kod etringita, što je više vremena prošlo od početka hidratacije to je više aluminijskog hidroksida u sustavu nastalo i zbog toga se linearno povećava gubitak mase  $\text{AH}_3$ . U temperaturnim područjima 213,1-378,6°C više je prisutnih gubitaka mase koji ukazuju na daljnji raspad etringita i razgradnju nastalih sporednih hidratacijskih produkata. Pri temperaturama iznad 500°C pa sve do 800°C raspada se monosulfat, a visoke temperature ukazuju na njegovu visoku stabilnost. Raspad monosulfata iskazan je u malim vrijednostima masenih gubitaka (0,45-0,88 mas.%) što znači da ga u sustavu nema u većim količinama, tj. da još uvijek nije sav etringit faznom transformacijom prešao u monosulfat koji obično u procesu hidratacije CSA cementa nastaje u većim količinama nakon 24 sata hidratacije. Na osnovu provedenih mjerenja potvrđuju se sumnje o toplinskoj stabilnosti etringita, a samim time i trajnosti CSA cemenata.

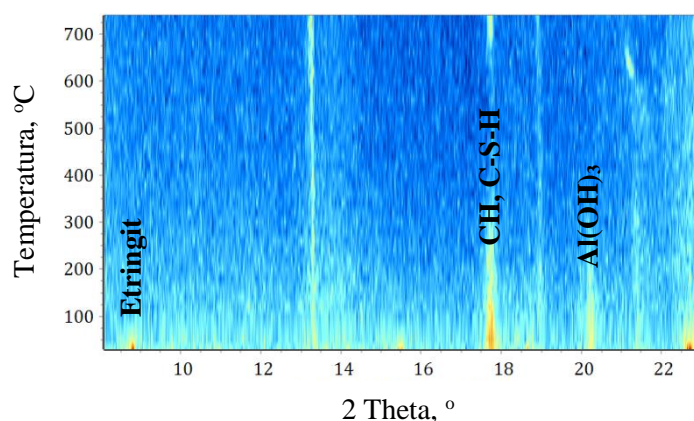
### 3.3.1 XRD-suspenzije

Pored analize toplinske stabilnosti u karakterističnim vremenima hidratacije u vodenim suspenzijama nad istim uzorcima koji su korišteni i za TG/DTG-DTA mjerenja jedan dio uzorka je korišten za mjerenja na XRD uređaju. Nad tim uzorcima napravljena je i rendgenska difrakcijska analiza na prahu pri sobnim uvjetima, ali i visokotemperaturna rendgenska difrakcijska analiza, HT-XRD u temperaturnom rasponu od 30°C do 740°C (brzina grijanja uzorka 10°C/minuti). Razlog provedbe mjerenja pri povišenim temperaturama je da se usporede vrijednosti dobivene na TG/DTG-DTA uređaju sa strukturnim promjenama koje se odvijaju za vrijeme zagrijavanja uzorka hidratiziranog cementa. Na slici 25. je prikazana difrakcijska slika uzorka hidratiziranog cementa nakon 21 sat hidratacije. Prema kvalitativnoj analizi, strukturne faze u uzorku su etringit, CASH,  $\text{CF}\bar{\text{S}}\text{H}$ , CSH i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



**Slika 25.** XRD snimak uzorka CSA cementa pripremljenog u vodenoj suspenziji nakon 21 sat hidratacije

Na slici 26. Prikazan je HT-XRD snimak CSA hidratiziranog cementa nakon 21 sat hidratacije.



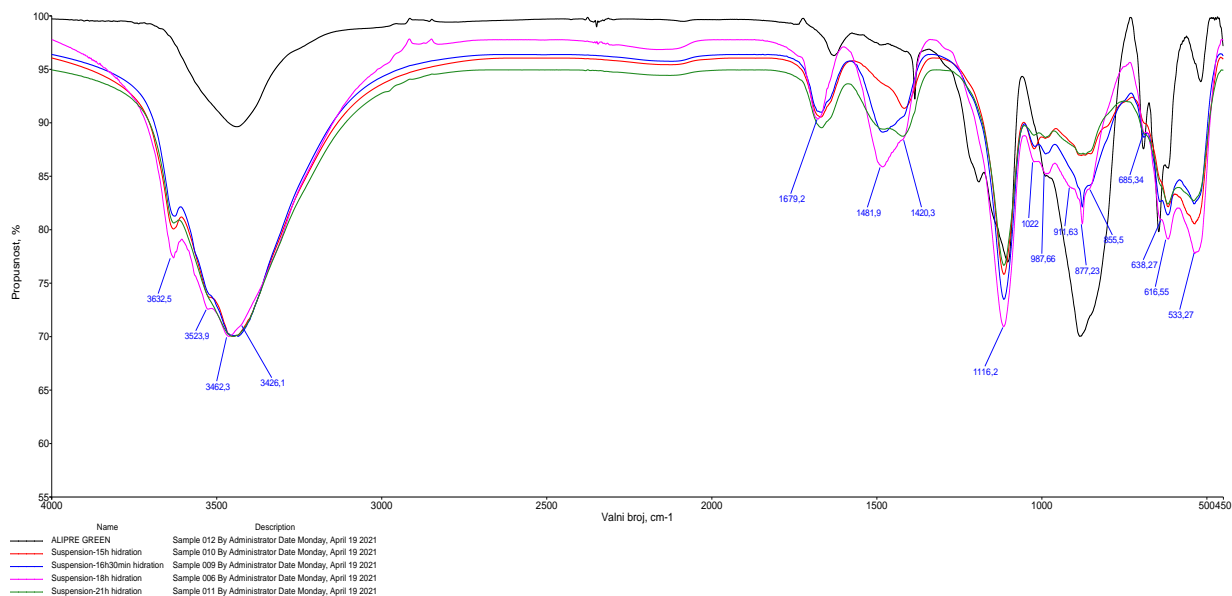
**Slika 26.** HTXRD snimak hidratiziranog cementa nakon 21 sat hidratacije, zagrijavan od 30°C do 740°C

Prema dobivenim rezultatima difrakcije, koristeći mjerenja HTXRD vidljivo je da je toplinska stabilnost strukturno uređene faze etringita niža od očekivane prema literarnim vrijednostima, a ispod je 100°C. Prisustvo ostalih strukturnih faza na sobnoj temperaturi, koje može pratiti XRD difrakcija, stabilno je, kao što je opisano u prethodnom odlomku i rezultatima toplinske stabilnosti određene pomoću TG/DTG-DTA analize. Za precizno određivanje stabilnosti potrebna je faza i fazni prijelaz etringita u monosulfat nastao u CSA cementu radi mjerenja pod manjim kutom difrakcije.

### 3.3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR

Spektroskopijom infracrvenog zračenja određene su funkcijske skupine koje se nalaze u strukturi CSA cementa. Mjerenja su izvršena na hidratiziranim uzorcima CSA cementa

pripravljenima u vodenim suspenzijama, a čija je hidratacija zaustavljena filtriranjem i ispiranjem uzorka s acetonom u razdoblju hidratacije od 15, 16:30, 18 te 21 sata. FT-IR analiza odrađena je sa svrhom potvrđivanja dobivenih XRD spektara i kao dodatno objašnjenje izgleda krivulja kod električne provodnosti u vodenim suspenzijama. Za infracrvenu spektroskopiju najvažnije je područje  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . U tom se području javljaju temeljne molekulske vibracije koje karakteriziraju promjenu duljine veze tj. rastezanje veze ili promjenu kuta između veza tj. savijanje. Na slici 27. prikazani su dobiveni FT-IR spektri. Svaki valni broj karakterizira određenu funkcijsku skupinu. Na prikazanom FT-IR spektru područje od  $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  predstavlja vibracije O-H, pri valnim brojevima  $3632,5\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju rastezanje O-H veze iz portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a široka apsorpcijska vrpca pri valnom broju  $3426,1\text{ cm}^{-1}$  te  $1679,2\text{ cm}^{-1}$  karakterizira savijanje H-O-H veze koje potječu iz molekula vode. Funkcijske skupine koje se još ističu u dobivenom spektru su karbonilna skupina C=O, pri  $1481,9\text{ cm}^{-1}$  te  $877,23\text{ cm}^{-1}$ , Si-O veza karakteristične apsorpcijske vrpce u spektru se pojavljuje pri  $1116,2\text{ cm}^{-1}$ , a koju karakterizira savijanje veze. Apsorpcijske vrpce prisutne u spektrima pri valnim brojevima  $987,66\text{ cm}^{-1}$  te pri valnim brojevima  $855,5$  i  $616\text{ cm}^{-1}$  su apsorpcijske vrste karakteristične za C-S-H, AL-O-H i Ca-O-H vezu. [28][29] Prisutne gore navedene apsorpcijske vrste potvrđuju potvrđuju prisutnost sulfata, karbonata i hidroksida u hidratiziranom obliku CSA cementa nakon hidratacije.



**Slika 27.** FT-IR spektri nehidratiziranog APG cementa i uzoraka hidratiziranog cementa pripravljenih u vodenim suspenzijama u periodu od 15, 16:30, 18 i 21 sat hidratacije

**ZAKLJUČAK**



#### 4 ZAKLJUČAK

- Rezultati istraživanja pokazuju da je ALI PRE GREEN cement brzovezujući cement s početkom vezivanja već nakon 15 minuta od trenutka dodatka vode u cement i relativno kratkim vremenom vezivanja (14 minuta).
- Toplina hidratacije koju oslobađa hidratacija CSA cementa Ali Pre Green u sustavu paste je usporediva s portland cementom.
- Odsutnost faze etringita u cementnoj masi i prisutnost nereagiranog minerala C<sub>2</sub>S klinkera (belit) nakon 24 sata hidratacije ukazuju na nedovršenu reakciju hidratacije i nedovoljan dodatak vode. Omjer v/c za pripremu pasta s većim stupnjem hidratacije minerala trebao bi biti veći od 0,5.
- Produkti hidratacije nastali u cementnoj suspenziji su etringit, kalcijev hidroksid, aluminijev hidroksid i kalcijev silikatni hidrat. Kao rezultat hidratacije u sustavima paste i sustavima vodenih suspenzija, u duljem vremenu hidratacije očito je prisutna vrlo intenzivna aktivnost hidratacije koja vjerojatno proizlazi iz fazne transformacije AFt u AFm. Za preciznije određivanje faznih transformacija, AFt u AFm XRD mjerenje pri najnižoj temperaturi i povišene temperature treba mjeriti pri nižim 2θ kutovima od 4°.

**LITERATURA**

## 5 LITERATURA

- [1] J. H. Sharp, C. D. Lawrence, and R. Yang, "Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what?," *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 3–13, 1999, doi: 10.1680/adcr.1999.11.1.3.
- [2] British Standard Institution BSI, "Methods of testing Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements," *Bs En 197*, no. November, p. 50, 2011.
- [3] J. Zelić and Z. Osmanović, *Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita. .*
- [4] N. Ukrainczyk, N. Franković Mihelj, and J. Šipušić, "Calcium sulfoaluminate eco-cement from industrial waste," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 27, no. 1, pp. 83–93, 2013.
- [5] M. Marroccoli, M. L. Pace, A. Telesca, and G. L. Valenti, "Synthesis of calcium sulfoaluminate cements from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich by-products of the secondary aluminium manufacturing," *2nd Int. Conf. Sustain. Constr. Mater. Technol.*, pp. 615–623, 2010.
- [6] L. Zhang, M. Su, and Y. Wang, "Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China," *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 15–21, 1999, doi: 10.1680/adcr.1999.11.1.15.
- [7] J. Péra and J. Ambroise, "New applications of calcium sulfoaluminate cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 671–676, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.019.
- [8] T. Hanein, I. Galan, A. Elhoweris, and S. Khare, "Production of belite calcium sulfoaluminate cement using sulfur as a fuel and as a source of clinker sulfur trioxide: Pilot kiln trial," *Adv. Cem. Res.*, vol. 28, no. 10, pp. 643–653, 2016, doi: 10.1680/jadcr.16.00018.
- [9] I. Galan, A. Elhoweris, T. Hanein, M. N. Bannerman, and F. P. Glasser, "Advances in clinkering technology of calcium sulfoaluminate cement," *Adv. Cem. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 405–417, 2017, doi: 10.1680/jadcr.17.00028.
- [10] T. Hanein, M. Imbabi, F. P. Glasser, and M. Bannerman, "Lowering the carbon footprint and energy consumption of cement production: a novel Calcium SulfoAluminate cement production process," *1st Int. Conf. Gd. Challenges Constr. Mater.*, no. March, 2016.
- [11] M. Ben Haha, F. Winnefeld, A. Pisch, M. Ben Haha, and F. Winnefeld, "Advances in

- understanding ye ' elimite-rich cements To cite this version : HAL Id : hal-02386829  
Advances in understanding ye ' elimite-rich cements Mohsen Ben Haha , Frank  
Winnefeld , Alexander Pisch HAL Id : hal-02386829,” 2020.
- [12] Q. Zhou, N. B. Milestone, and M. Hayes, “An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 1 SPEC. ISS., pp. 120–129, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.038.
- [13] M. Dovál, M. Palou, and V. Kovár, “Heat evolution and mechanism of hydration in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system,” *Ceram. - Silikaty*, vol. 49, no. 2, pp. 104–108, 2005.
- [14] F. P. Glasser and L. Zhang, “High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00649-4.
- [15] M. G. Maté, ““ Processing and characterisation of calcium sulphoaluminate ( CSA ) eco-cements with tailored performances ,”” 2014.
- [16] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, “Advances in alternative cementitious binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
- [17] K. Ndiaye, M. Cyr, and S. Ginestet, “Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 99, no. July 2016, pp. 106–115, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.001.
- [18] C. W. Hargis, B. Lothenbach, C. J. Müller, and F. Winnefeld, “Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 80, pp. 123–134, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003.
- [19] B. Tan, M. U. Okoronkwo, A. Kumar, and H. Ma, “Durability of calcium sulfoaluminate cement concrete,” *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 21, no. 2, pp. 118–128, 2020, doi: 10.1631/jzus.A1900588.
- [20] H. Toraya, “Direct derivation (DD) of weight fractions of individual crystalline phases from observed intensities and chemical composition data: incorporation of the DD method into the whole-powder-pattern fitting procedure,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no. 2, pp. 446–455, 2018, doi: 10.1107/S1600576718001474.

- [21] Nikolina Lužaić, "Toplina hidratacije cementnog materijala," 2007.
- [22] N. Bijelić, "Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima," p. 86, 2009.
- [23] F. Winnefeld, "Calcium sulfoaluminate cement: an example of a low CO<sub>2</sub> - alternative to Portland cement," *WTA-Colloquium - Eff. Clim. Chang. built heritage, March 11-12*, no. June, 2010.
- [24] M. García-Maté, A. G. De La Torre, L. León-Reina, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, "Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 54, pp. 12–20, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.07.010.
- [25] M. P. Adams, "Volume Stability of Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfoaluminate Cement Systems Volume Stability of Calcium Aluminate Cement and Calcium," no. MAY 2014, 2016, doi: 10.13140/RG.2.1.2344.3920.
- [26] P. Chaunsali, "Early-age hydration and volume change of calcium sulfoaluminate cement-based binders," 2015.
- [27] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, and J. M. Casabonne, "Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : Aether TM," *13th Int. Congr. Chem. Cem.*, pp. 1–7, 2011.
- [28] D. Guimarães, V. de A. Oliveira, and V. A. Leão, "Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 3, pp. 1679–1689, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5259-3.
- [29] P. Akula and D. N. Little, "Mineralogical characterization and thermodynamic modeling of synthesized ettringite from Ca-Al-SO<sub>4</sub> suspensions," *Constr. Build. Mater.*, vol. 269, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121304.

