

**Nevenka Vrbos**

# **DODACI ZA CEMENTNE KOMPOZITE**

Nastavni materijal

# Sadržaj

1. ADITIVI U GRAĐEVINARSTVU.....	4
Podjela aditiva i mehanizam djelovanja aditiva.....	4
Plastifikatori.....	5
Superplastifikatori.....	8
Ubrzivači vezanja.....	13
Kloridni ubrzivači.....	13
Nekloridni ubrzivači.....	14
Usporivači.....	15
Dodaci protiv smrzavanja.....	16
Leteći pepeli.....	18
Pepeo biomase.....	19
Aeranti.....	24
Filtarska SiO <sub>2</sub> prašina.....	25
Mlazni betoni.....	26
2.UJECAJ ADITIVA NA SVOJSTVA CEMENTNOG.....	30
KOMPOZITA.....	30
Utjecaj ubrzivača vezanja na hidrataciju aluminatnog cementa.....	31
Utjecaj usporivača vezanja na hidrataciju aluminatnog cementa.....	35
Utjecaj aeranta na hidrataciju portland cementa.....	36
Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa.....	38
Uporaba pepela biomase - utjecaj na hidrataciju cementa.....	40
Priprava mlaznih betona.....	44
3. LITERATURA.....	49

# UVOD

Nastavni tekst iz Izbornog kolegija **“DODACI ZA CEMENTNE KOMPOZITE”** namjenjen je studentima 1. i 2. godine diplomskog studija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Danas se sve više postavljaju visoki kriteriji kakvoće materijala i zato je neophodno steći znanja i razumijevanje svih temeljnih elemenata kemije i inženjerstva materijala, kako bi se mogli identificirati i rješavati zadani problemi.

Proizvodne procese u građevinarstvu prate različiti problemi i zahtjevi, od povećanja učinkovitosti pa do poboljšanja trajnosti. Dodaci za beton znatno pridonose ostvarenju takvih zahtjeva.

Cilj ovog kolegija je ukazati na gospodarsku opravdanost uporabe aditiva. Najskuplji dio portland cementa, klinker, želi se u što većem dijelu zamijeniti jeftinijim materijalom koji se može uklopiti u složene procese hidratacije. Tako se dobivaju novi cementni kompoziti.

Drugi glavni razlog dodavanja aditiva je postizanje određenih, željenih promjena u njegovim svojstvima u tijeku plastičnog ili očvrsllog stanja kompozita.

Ovaj nastavni tekst, uz teorijske spoznaje o podjeli, djelotvornosti i mehanizmu djelovanja aditiva, daje i prikaz eksperimentalnih rezulta, što studentima sigurno daje bolji uvid i veću zainteresiranost za ovaj kolegij.

# 1. ADITIVI U GRAĐEVINARSTVU

## Podjela aditiva i mehanizam djelovanja aditiva

Aditivi su tvari koje, dodane u svježu mješavinu tijekom miješanja ili transporta, modificiraju svojstva svježeg ili očvrsllog betona, morta ili cementne paste.

Uporaba aditiva mora biti gospodarski opravdana uštedom skupljih konstituenata betona ili uštedom energije pri ugradnji. Uporaba aditiva je opravdana i u slučajevima kada se ni na koji drugi način ne mogu postići tražena svojstva očvrsllog betona.

Dodatkom aditiva mijenjaju se sljedeća svojstva svježeg i očvrsllog betona :

- povećava se obradljivost svježeg betona bez povećanja količine vode ili se smanjuje količinu vode uz istu obradljivost
- usporava ili ubrzava se vrijeme početka vezanja
- smanjuje se ili spriječava plastično skupljanje ili se izaziva povećanje volumena materijala
- usporava se gubitak obradljivosti
- spriječava se smrzavanje svježeg betona
- usporava se ili smanjuje razvoj topline hidratacije u tek pripremljenom betonu
- povećava se trajnost betona
- povećavaju se čvrstoće
- modificiraju se brzine izdvajanja ili ukupno izdvajanje vode
- spriječava se štetno djelovanje alkalija iz cementa na sastojke betona i razne druge modifikacije.

Djelotvornost aditiva očituje se u smanjenju negativnih pojava prilikom vezanja i očvršćivanja, a djeluje i na poboljšanje betona.

Danas se više od 70% betona proizvodi s aditivima. Kao aditivi se koriste površinski aktivne tvari, topljive kemikalije i praktično netopljivi minerali, koji svojim sastavom i načinom fizikalnog i /ili kemijskog djelovanja utječu na svojstva betona.

Prema namjeni se aditivi dijele na:

- superplastifikatore
- plastifikatore
- ubrzivače vezanja i očvršćivanja

- usporivače vezanja
- dodatke protiv smrzavanja
- aerante i druge

## Plastifikatori

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

Stupanj hidratacije najčešće se definira pomoću količine topline oslobođene hidratacijom.

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (1)$$

gdje je:

$Q(t)$  - količina topline oslobođene u vremenu  $t$

$Q_{max}$  - količina topline oslobođena pri potpunoj hidrataciji

Plastifikatori djeluju na stupanj hidratacije

Ovisno o tome kako plastifikatori utječu na stupanj hidratacije,  $\alpha$ , razlikuju se:

- normalni plastifikatori (NP), koji ne mijenjaju bitno  $\alpha$ ,
- plastifikatori-ubrziivači (PA), koji utječu na povećanje  $\alpha$ ,
- plastifikatori-usporivači (PR), koji smanjuju  $\alpha$  u tijeku rane hidratacije (do približno 14 dana).

Tvari koje se rabe kao plastifikatori prema kemijskom sastavu dijele se na:

- lignosulfonske kiseline (u obliku Ca-soli, Na-soli ili amonijevih soli)
- hidroksikarbonske soli (u obliku Ca-soli, Na-soli ili amonijevih soli)
- ugljikohidrati
- ostale vrste.

U ovom je nastavnom materijalu uporabljena skraćena nomenklatura uobičajena u kemiji cementa.

**Primjer:**

Mineral koji se u kemiji cementa označuje s C<sub>3</sub>A prema racionalnoj kemijskoj nomenklaturi označavao bi se 3CaOxAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a mineral C<sub>3</sub>S bio bi označen s 3CaOxSiO<sub>2</sub>.

Plastifikatori djeluju na hidrataciju trikalcij aluminata (C<sub>3</sub>A) u portland cementu. [ 1]

Sadržaj C<sub>3</sub>A (tri-kalcij aluminata) u običnom portland cementu je nizak i iznosi 9-14 mas. %, no zbog velike reaktivnosti s vodom jako utječe na vezanje i očvršćivanje cementa.

Bez prisutnosti topljivih sulfata C<sub>3</sub>A reakcijom s vodom daje dvije hidratne, metastabilne faze C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> i C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Tijekom vremena nastale metastabilne faze konverzijom prelaze u stabilnu fazu kubičnog oblika C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>.

Reakcija hidratacije može se prikazati jednadžbom (2)



Reakcija (3) prikazuje konverziju metastabilnih hidrata i nastanak stabilnog C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>



ili



Brzina transformacije iz heksagonskih u kubične hidrate ovisi o temperaturi, omjeru vode i cementa te o nekim drugim utjecajima. Dodatak lignosulfonata usporava i hidrataciju C<sub>3</sub>A i konverziju heksagonskih u kubične hidrate. Stupanj usporenja raste povećanjem doziranja lignosulfonata.

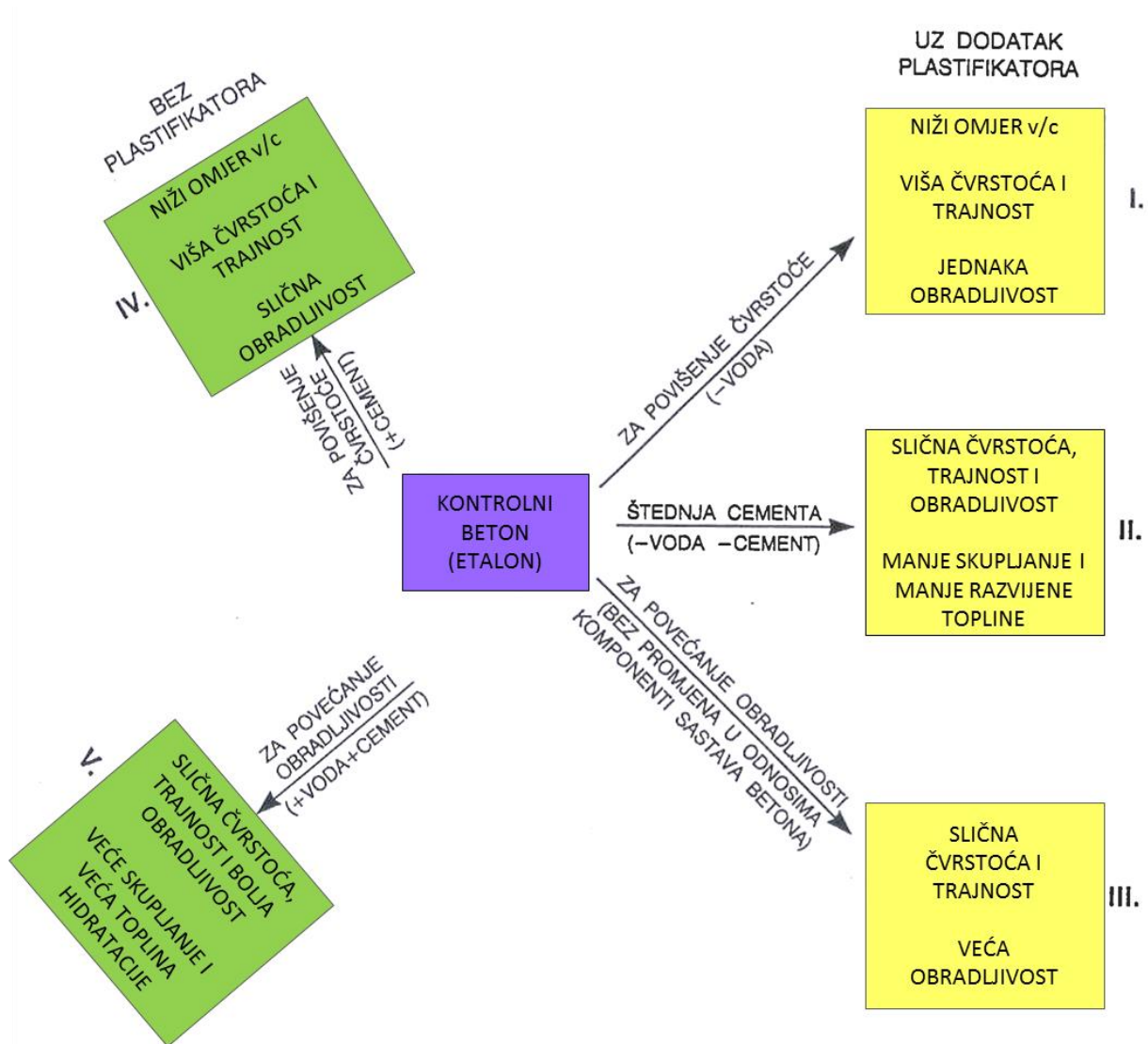
Učinak organskih spojeva glukonske kiseline, glukoze ili saharoze na hidrataciju portland cementa vrlo je sličan utjecaju lignosulfonata. Općenito se usporava rana hidratacija, kao i razvoj topline hidratacije. Na djelovanje plastifikatora organskog podrijetla u ranoj fazi hidratacije presudno utječu aluminatna faza i udio topljivih sulfata. Saharozu u malim količinama (0.1 %) ubrzava početak vezanja, a produžava kraj vezanja u pastu normalnog portland cementa (s visokim sadržajem C<sub>3</sub>A) i smatra se da djeluje ponajprije na hidrataciju alita, C<sub>3</sub>S.

Namjena plastifikatora može biti različita:

- povećanje čvrstoće na način da se smanji vodocementni faktor uz istu konzistenciju betona kao kod etalona (usporedbenog betona)

- zadržavanje iste konzistencije uz smanjenje količine cementa i vode, tako da čvrstoća i vodocementni faktor ostanu isti, a uštedi se cement
- poboljšanje obradljivosti, tako da se olakša ugradnja u nepristupačne dijelove konstrukcije.

Dodatak plastifikatora ovisi o vrsti uporabljenog cementa jer njegovo djelovanje ovisi o kemijskom sastavu cementa. Raznolikost u pristupu i svrsi uporabe plastifikatora može se shematski prikazati Slikom 1.



Slika 1. Shematski prikaz načina i svrhe uporabe plastifikatora

## Superplastifikatori

Za definiranje superplastifikatora postoji nekoliko prijedloga. Po europskoj normativnoj specifikaciji HRN EN 934-5:2008 superplastifikator je dodatak koji ima dvostruko djelovanje:

- omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da se pri tom ne promjeni njezina obradljivost;
- omogućuje veliko poboljšanje obradljivosti, a da sadržaj vode ostane isti

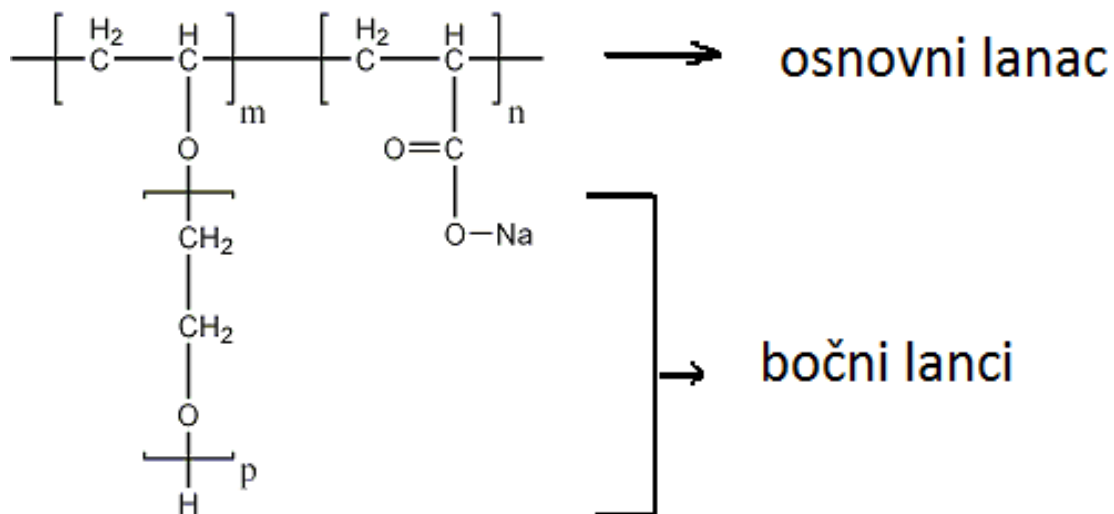
Superplastifikatori istodobno mogu izazvati oba učinka. Aktivne supstancije superplastifikatora daju efekte (bolje ili slabije) na svim cementnim kompozitima.

Superplastifikatori prema kemijskom sastavu dijele se u 4 grupe:

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

U svakoj od navedenih grupa postoje razne dodatne varijacije, pa je tako pojašnjeno i djelovanje polikarboksilat etera (PCE) kao vrlo interesantnog aditiva.

Polikarboksilat eter (dalje PCE) je polimer velike molekularne mase.



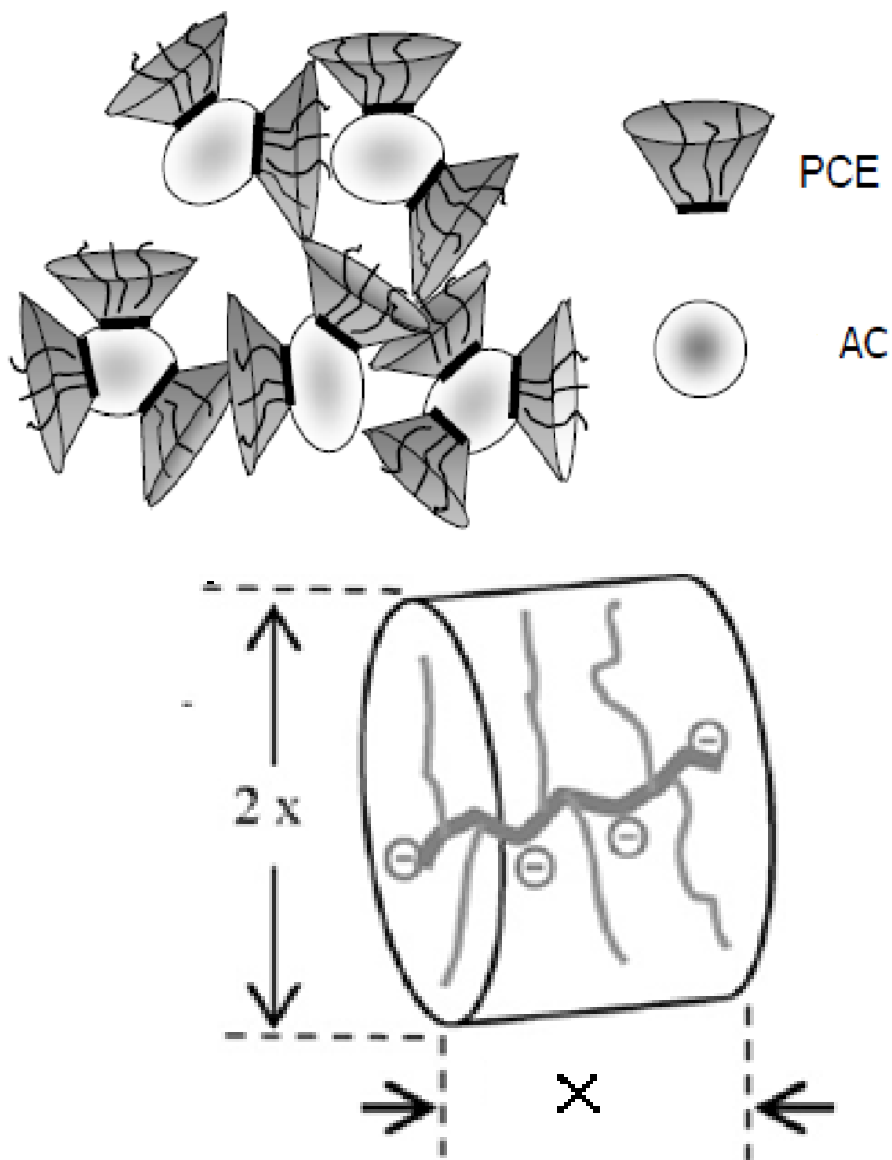
**Slika 2.** Polimerna osnovna struktura PCE-a s karboksilnim grupama u osnovnom lancu i polietilenglikolnim bočnim lancima



Kako bi se postigla zadovoljavajuća konzistencija aluminatno cementnog materijala s niskim sadržajem vode, potrebno je dodati efikasne disperzante. Polikarboksilatni eteri, polimeri temeljeni na anionskom osnovnom lancu i neionskim bočnim lancima predstavljaju najnoviju generaciju disperzanata (Slika 2). Pokazalo se da ovaj tip aditiva nije samo efikasniji disperzant za aluminatni cement, već i općenito za vrlo fine i reaktivne aluminatne minerale koji se koriste u matrici veziva. [ 2]

Istraživanja su pokazala pozitivan utjecaj PCE-a na smanjenje vode, obradivost te razvoj čvrstoće. Površina monokalcij aluminata (CA), glavne faze klinkera aluminatnog cementa (AC), pozitivno je nabijena. Dakle, negativno nabijeni polikarboksilat eter adsorbira se u znatnoj količini na čestice cementa. Hidroksilne grupe su nužne za adsorpciju neionskih poliglikola preko vodikovih veza. Kako kalcij aluminati ne sadrže OH hidroksilne grupe na površini čestica, poliglikolni bočni lanci se ne adsorbiraju na čestice cementa. Efikasno djelovanje PCE-a na dispergiranje čestica AC objašnjava se kombinacijom:

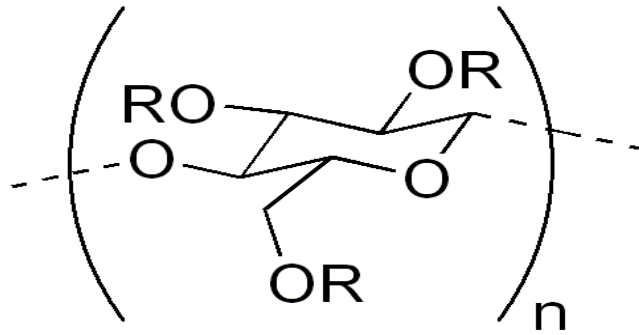
1. jakog elektrostatskog privlačenja između osnovnog ionskog lanca PCE-a s česticama cementa te
2. steričkog odbijanja bočnih lanaca PCE-a koji se ne adsorbiraju na površinu cementa (Slika 3).



**Slika 3.** a) Efikasno dispergiranje cementnih čestica uslijed sferičkog i elektrostatskog odbijanja bočnih lanaca PCE-a  
 b) Promjer bočnog lanca je dva puta veći od duljine osnovnog lanca x

U istraživanjima je potvrđeno da i metil celuloza  $C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_3)_y$  (Slika 4) poboljšava svojstva obradivosti.

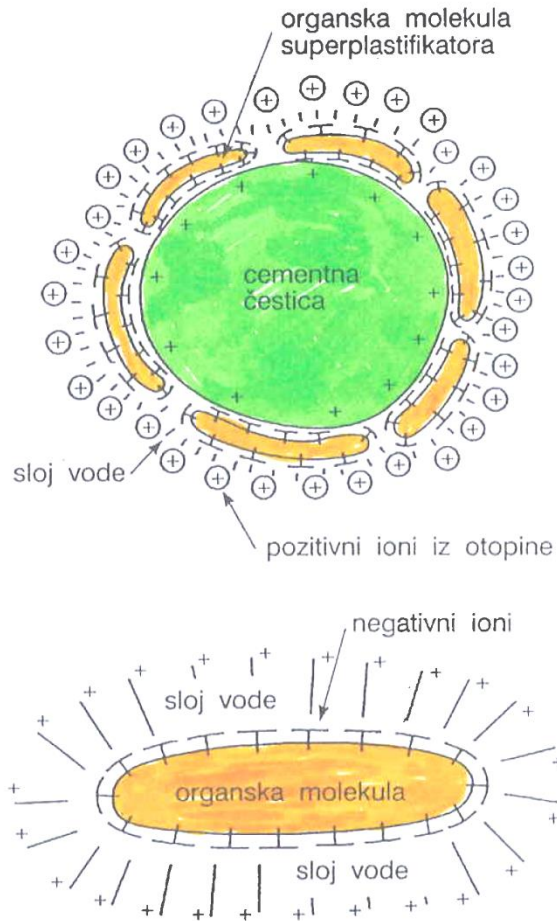
Metil celuloza je kemijski spoj izveden iz celuloze. To je hidrofilni bijeli prah u čistom obliku i otapa se u hladnoj (ali ne i u toploj) vodi, tvoreći viskoznu otopinu ili gel.



**Slika 4.** Struktura metil celuloze (R= H- ili CH<sub>3</sub>-)

Superplastifikatori postižu svoj efekt u vremenu od trenutka dodavanja superplastifikatora u svježu smjesu cementnog materijala, pa do trenutka stvrdnjavanja istog. Da bi uočili mehanizam djelovanja superplastifikatora u kompozitu, potrebno je dobro poznavati fluidnost tog kompozita.

Svježa cementna pasta je višefazni sustav i vrlo je važno održati homogenost (spriječiti segregaciju) takvog sustava. Homogenost možemo održati samo pravilnim “korištenjem” sila (flokulacijske i koloidne) između svih faza i čestica. U praksi se to postiže dodatkom tvari koje deflokuliraju i dodatkom velikih molekula koje se vežu na čestice cementa, tj. dodatkom superplastifikatora. Dodatkom superplastifikatora dolazi do disperzije većih nakupina cementnih čestica u manje, a time se smanji i udio vode koji je bio zadržan u tim aglomeratima, pa sada za istu obradljivost treba manja količina vode. Uz dodatak superplastifikatora postiže se bolja struktura kompozita (Slika 5).



**Slika 5.** Shematski prikaz interakcije molekula superplastifikatora u sustavu cement-voda-superplastifikator

Superplastifikatori se najčešće upotrebljavaju u slijedećim situacijama:

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

## Ubrzivači vezanja

Ubrzivači vezanja su dodaci koji kemijskim putem utječu na vezanje i očvršćivanje betona te svojim svojstvima ubrzavaju nastanak hidratacijskih produkata.

Aktivne tvari koje se rabe u ubrzivačima dijele se na dvije skupine: kloridne i beskloridne. Glavni predstavnici kloridne skupine ubrzivača su kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) i aluminijski klorid ( $\text{AlCl}_3$ ).

Predstavnici beskloridnih aktivnih tvari su anorganski i organski spojevi, na primjer:

- alkalni hidroksidi
- karbonati
- silikati, nitrati
- kalcij-propionat
- kalcij-tiosulfat
- formijati i neki drugi spojevi.

## Kloridni ubrzivači

Glavni predstavnik kloridnih ubrzivača je kalcijev klorid,  $\text{CaCl}_2$ . Koristi se samostalno i kao sastojak u drugim dodacima za beton. Kalcijev klorid je jeftina supstancija i ima velik učinak ubrzanja vezanja cementnog materijala. Kalcijev klorid ubrzava hidrataciju trikalcij silikata zbog nastanka kalcij oksiklorid hidrata i djeluje na sastav C-S-H produkata. [3] Mehanizam ubrzanja hidratacije  $\text{C}_3\text{S}$ -a djelovanjem  $\text{CaCl}_2$  može se temeljiti na sposobnosti  $\text{CaCl}_2$  da povećava nestabilnost primarnih hidrosilikata.

Zato se formiraju nukleacijske jezgre s nižim sadržajem kalcij-oksida i poroznijih hidrosilikata. To se potvrđuje time što dodatkom kalcij-klorida u predhidratiziranom  $\text{C}_3\text{S}$ -u nije došlo do ubrzanja u daljnjem tijeku hidratacije. S obzirom da kalcij-klorid djeluje na pojedine konstituente cementa, dolazi do ubrzanja ukupne hidratacije portland cementa. Objašnjenja su slijedeća:

1. Kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), smanjuju koncentraciju hidroksilnih iona u otopini, taloži se kalcij hidroksid i time uvjetuje ubrzanje hidratacije
2. Kalcij-klorid potiče oslobađanje kalcija iz kalcijevih silikata i pospješuje precipitaciju kalcij hidroksida. Ovdje kalcij-klorid djeluje kao katalizator i ubrzava hidrataciju silikata.

Postoje i drugi mehanizmi, ali ni jedan ne daje potpuno tumačenje djelovanja kalcij-klorida. Nedostatak ubrzivača sa sadržajem klorida je korozijsko djelovanje na željezni materijal, pa su zato u mnogim državama zabranjeni.

Postoji jedinstveno mišljenje da se produkti koji sadrže kloride ne smiju upotrebljavati u prenapregnutom betonu. Tvrdi se da nema opasnosti kod običnog armiranja, u slučaju da cementna pasta ne sadrži više od 2 % kalcij-klorida.

Tehnička prednost uporabe takvog ubrzivača sa sadržajem klorida je u tome što se trajanje obradivosti nekog morta ili betona može količinom doziranja, uz odgovarajući omjer mješanja između cementa i agregata, točno regulirati od nekoliko minuta do nekoliko sati. Osim toga mogu se postići visoke rane čvrstoće bez sniženja krajnjih čvrstoća. Odgovarajućim doziranjem može se izazvati takvo ubrzavanje vezanja i otvrdnjavanja, da se uslijed oslobođene reakcijske topline može raditi i na temperaturama ispod  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Kako se snižuje i točka leđišta vode za uporabu, dodaci sa sadržajem klorida smatraju se klasičnim zaštitnim sredstvima protiv djelovanja mraza.

### **Nekloridni ubrzivači**

Dodaci koji ne sadrže kloride, sadrže smjesu najrazličitijih supstanci i drugih pomoćnih tvari, što im dozvoljava univerzalnu uporabu kod betona. Te supstance mogu biti nitriti, nitrati, trietanol-amin, formijati, acetati i dr. [4]

Ovi preparati skraćuju trajanje obradljivosti morta i betona samo u maloj mjeri, a uz povišenje ranih čvrstoća, u pravilu povećavaju i završne čvrstoće cementnog materijala. Tu se zapravo ne radi o izrazitim ubrzivačima vezanja, već o dodacima koji prvenstveno povoljno utječu na tijek otvrdnjavanja.

Kao nekloridni ubrzivači koriste se i drugi organski i anorganski spojevi poput: natrij-karbonata, litij-karbonata, kalij-karbonata, kalcij-nitrita i dr.

Kemacon BE je komercijalni bezkloridni ubrzivač za beton na osnovi vodenog stakla. Ubrzava proces stvrdnjavanja s brzim prirastom topline hidratacije. Obzirom da ne

sadrži kloride, neškodljiv je za armirano-betonske konstrukcije. Prije upotrebe potrebno je izraditi probna ispitivanja. Bezbojan je.

## Usporivači

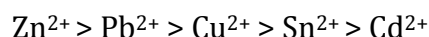
Usporivači su dodaci za beton koji usporavaju vezanje cementa, tj. produžavaju prijelaz iz plastičnog u čvrsto stanje. U prisutnosti usporivača „odgađaju“ se reakcije hidratacije cementa, a kad djelovanje usporivača prestane i reakcije započnu, onda se odvijaju normalnom brzinom, a ponekad čak i brže.

Usporivači se rabe i za prividno odgađanje oslobađanja topline hidratacije, posljedično usporenju hidratacije cementa. Time se postiže gubitak topline u okoliš kroz dulje razdoblje, te manje povišenje temperature betona. Djelovanja usporivača po mehanizmu djelovanja i kemijskim efektima vrlo su slična plastifikatorima.

Među kemijskim tipovima usporivača rabe se ove tvari:

- nerafinirani ili modificirani lignosulfonati koji sadrže šećere
- hidroksikarbonske kiseline i iz njih izvedene modifikacije
- ugljikohidrati, uključujući i šećere
- heptoni, koji su u vezi sa šećerom i škrobom
- anorganske soli.

Za usporavanje hidratacije portland cementa najčešće rabljeni anorganski spojevi su borati, fosfati, soli olova, cinka, arsena i kositra. Početni učinak usporenja smanjuje se u redosljedu soli s ovim kationima:



Za usporivače na bazi anorganskih spojeva pretpostavlja se da formiraju zaštitni sloj želatinoznog oksida na česticama cementa. Promjena strukture tog sloja, npr. kristalizacijom, mijenja učinak usporenja u kasnijoj fazi. Usporavanje hidratacije djelovanjem usporivača koji sadrži olovne i kadmijeve ione tumači se stvaranjem olovnog ili kadmijevog hidroksida na površini čestice hidratizirajućeg cementa, koji zbog svoje male propusnosti uvjetuju usporenje hidratacije cementa. Snižanjem pH medija omogućuje se otapanje tih hidroksida i ponovno precipitiranje u obliku Pb-soli ili Cd-soli na površini cementnog kompozita.

Istraživanjem je utvrđeno da postoji optimalni moment u kojem treba dodati usporivač kako bi se postigao maksimalni učinak usporavanja. Vjeruje se da taj optimalni trenutak određuje reakcija između podsustava  $\text{C}_3\text{S}$ -voda,  $\text{C}_3\text{A-C}$   $\bar{\text{S}}\text{H}_2$ -voda,

i usporivača. Smatra se da usporenje portland cementa nastaje zbog ugradnje usporivača u sloj početno nastalih hidrata na  $C_3S$ .

Kemacon VZ je komercijalni visokovrijedni beskloridni usporivač vezanja. Produžava vrijeme obradivosti svježeg betona, smanjuje tvorbu pukotina na površini betona i povećava tvrdoću betona. Bezbojan je. Koristi se za pripremu betona s odgodom vezanja i stvrdnjavanja, pripremu transportnih betona i za betoniranje u ljetnom periodu pri visokim temperaturama.

### **Dodaci protiv smrzavanja**

Smrzavanje hidratizirajućeg cementnog kompozita treba izbjegavati zbog dva glavna razloga:

1. U smrznutom cementnom kompozitu hidratacija je praktički zaustavljena, pa se ne mogu razvijati očekivana svojstva.
2. Pojavom leda (9 % veći volumen od vode u tekućem stanju) nastaju unutarnja naprezanja u strukturi djelomično ili potpuno očvrstlog cementnog kompozita, a kad naprezanje nadjača vlačnu čvrstoću materijala, razara se formirana struktura, što pogoršava svojstva takvom kompozitu.

Za sprečavanje jednog od uzroka koji vodi tim posljedicama namjenjeni su antifrizni dodaci, tj. dodaci protiv smrzavanja. Oni se po svojim svojstvima dijele na dvije grupe:

- antifrizni dodaci koji snižavaju ledište tekuće faze u cementnom kompozitu. Te supstancije djeluju kao slabi ubrzivači ili usporivači u hidrataciji cementa. Među njima su jaki (natrijev nitrit,  $NaNO_2$ ) i slabi elektroliti (urea,  $H_2NCONH_2$ ).
- antifrizni dodaci koji imaju svojstvo ubrzavanja procesa vezanja i očvršćivanja cementa, a da pri tom imaju i dobro antifrizno svojstvo. Tu spadaju smjese  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaNO_2$ , smjese  $Ca(NO_2)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ .



Antifrizni dodaci zbog visokih doziranja u kojima se primjenjuju, mijenjaju ionsku jakost otopine, a ako se radi i o solima jake baze i slabe kiseline i obrnuto, onda utječu i na pH vodene otopine. Snižanjem pH vrijednosti u vodenoj suspenziji cementnih čestica povećava se brzina otapanja tih čestica, a to onda utječe i na brzinu njihove ukupne hidratacije. Većinu antifriznih dodataka čine površinski neaktivne tvari koje u sitnim porama većinom ostaju u otopini, za razliku od površinski aktivnih tvari koje se adsorbiraju na površini čvrstih čestica. Zato se kod odabira tvari za antifrizne dodatke moraju izbjegavati površinski aktivne tvari.

Adinol-Rapid je komercijalni višenamjenski ubrzivač vezanja betona, a koristi se kao sredstvo protiv smrzavanja

Adinol-Rapid je tekući aditiv koji skraćuje vrijeme vezanja betona i omogućuje betoniranje pri niskim temperaturama do  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ne sadrži kloride niti druge korozivne sastojke. Nema negativnog utjecaja na čvrstoću betona.

Smatra se da antifrizni dodatak poboljšava vezu u kontaktnom sloju cementni kamen-agregat. Zbog niskih temperatura proces hidratacije je usporen, pa je i razvoj čvrstoća usporen. Konačne čvrstoće betona s dodatkom antifriza snižene su 20% u odnosu prema kompozitu njegovanom na normalnoj temperaturi. Antifrizni dodaci namjenjeni su za građevinske zahvate koji se izvode znatno ispod temperaturne točke smrzavanja čiste vode.

## Leteći pepeli

Pod pojmom mineralnih dodataka za beton razumijevaju se finoizrnatno dispergirani materijali koji mogu biti dodavani u beton u relativno malim udjelima s obzirom na masu cementa.

Mineralni se dodaci dijele na prirodne (pucolani, diatomejske zemlje, vulkanski pepeli) i industrijske (leteći pepeli, troska visokih peći, filterska SiO<sub>2</sub> prašina, pepel rižinih ljuski itd.).

Ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena zovu se leteći pepeli. Leteći pepeli se često nazivaju i mineralnim dodacima za beton

Leteći pepeli nastaju kao nusprodukt u modernim termoelektranama koje kao gorivo koriste sitno samljeven ugljen. Kada ugljen dođe u peći u zonu visokih temperatura (obično između 1000 °C do oko 1600 °C), hlapljive supstancije i organski sastojci sagore, a mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, glina i feldspati) zaostaju kao nesagorivi ostatak. Taj nesagorivi ostatak brzim se transportom u zonu niže temperature solidificira u obliku sferičnih čestica. Dio se mineralnog ostatka aglomerira kao ložišni pepeo, a veći dio bude povučen sagorjivim plinovima te se naziva „letećim pepelom“.

Za leteće pepele važne su dvije karakteristike, a to su veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO<sub>2</sub>, odnosno sadržaj kalcijeva oksida. Prema tim karakteristikama, propisuje se mogućnost uporabe letećeg pepela za daljnju primjenu.

Glavne kristalne komponente, utvrđene rendgenskom difrakcijskom analizom, u letećim pepelima s niskim sadržajem CaO su α-kvarc, mulit, silimanit, hematit i magnetit. Kristalinične su komponente u letećim pepelima slabo reaktivne kod normalnih temperatura.

Čestice letećih pepela najčešće su staklasti sferični oblici, čija veličina varira od ispod 1 μm do oko 150 μm, a za tipičnu veličinu mogu se uzeti čestice ispod 20 μm. Fazni sastav, morfologija i veličina čestica letećeg pepela znatno ovise o maksimalnoj temperaturi koja se postigne pri spaljivanju. Razlike u navedenim karakteristikama znatno utječu na reaktivnost letećih pepela. Leteći pepeli koji se sastoje od sferičnih, čisto staklastih čestica, omogućuju smanjenje količine vode potrebne za pripremu cementnih kompozita.

Utjecaj letećih pepela na hidrataciju portland cementa ovisi o vrsti letećeg pepela, njegovoj reaktivnosti i doziranju. Hidratacija portland cementa s dodatkom letećih pepela u tijeku prvih dana je usporena. Samo inicijalna hidratacija može biti pospješena ako leteći pepeli imaju znatan udio finih čestica. Te fine čestice pepela pomažu dispergiranju čestica cementa u vodi, a mogu djelovati i kao nukleacijske jezgre.

Uporabom letećih pepela dolazi do smanjenja sadržaja cementa u cementnom kompozitu (betonu), što treba pridonijeti smanjenju troškova. Smanjuje se toplina razvijena hidratacijom i poboljšava se obradljivost cementnih kompozita u plastičnome stanju. Projektirana čvrstoća postiže se kod starosti kompozita većoj od 90 dana.

## **Pepeo biomase**

Povezivanje znanosti i tehnologije s gospodarstvom i industrijom dovela su nas do spoznaja o važnosti korištenja biomase. Energija biomase se smatra energijom budućnosti. Važno je zbrinuti otpadni pepeo koji se javlja kao nusproizvod kod izgaranja drvene biomase i pokušati mu pronaći novu primjenu.

Prema članku 3. Zakona o energiji (NN 68/2001, 177/2004, 76/2007, 152/2008, 127/2010), biomasa je određena kao biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede, šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetske korištenje dopušteno [5].

Podjela biomase:

### 1. Prema porijeklu :

- šumska ili drvena biomasa (ostaci i otpaci iz šumarstva i drvno-prerađivačke industrije, proizvodi ciljanog uzgoja (energetski nasadi))
- ne-drvena biomasa (proizvodi ciljanog uzgoja, ostaci i otpaci iz poljoprivrede)
- biomasa životinjskog podrijetla (životinjski otpad i ostaci)

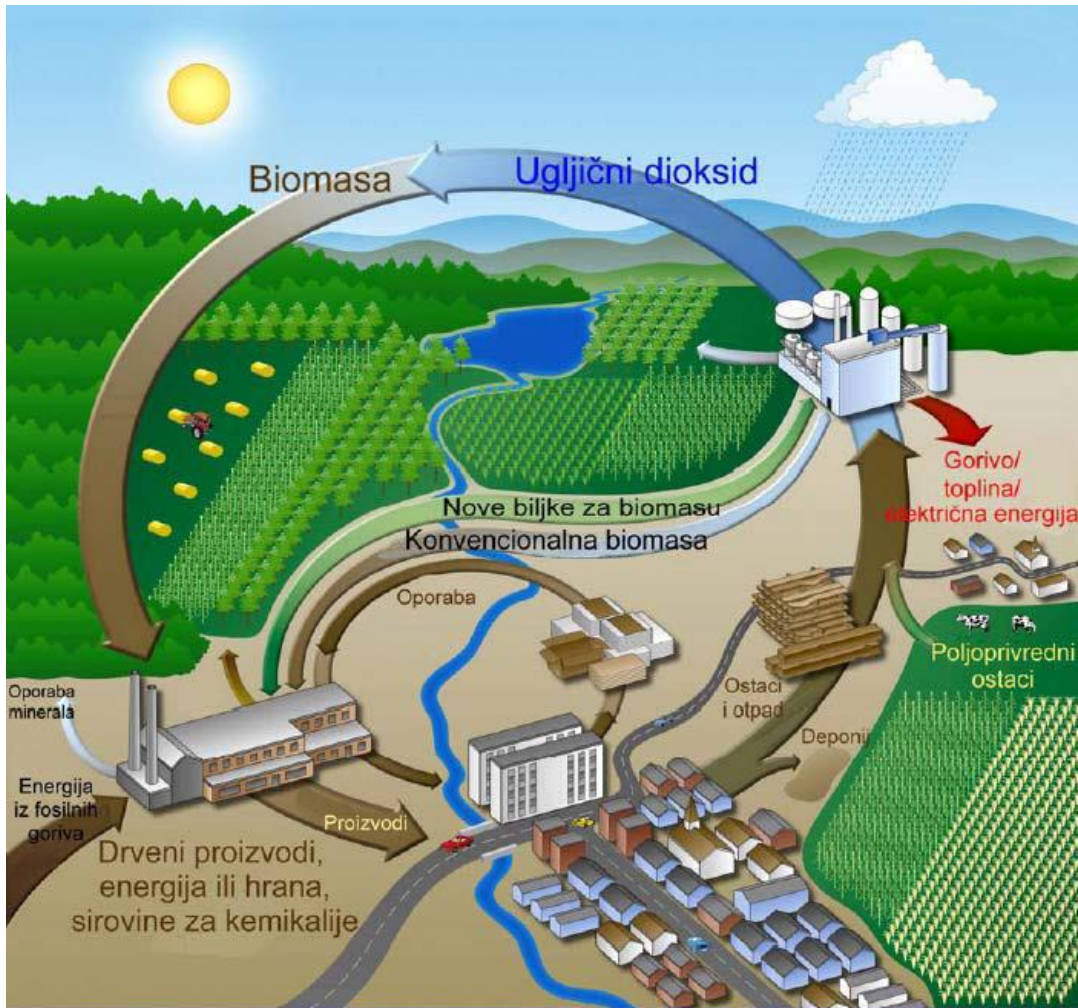
## 2. Prema konačnom pojavnom obliku:

- kruta biomasa
- bioplinovi
- kapljevita biogoriva (alkohol, biodiesel)

Mogućnosti za energetska iskorištavanje biomase su brojne. Biomasa se najčešće bez prethodne pretvorbe u druge oblike, koristi kao gorivo u ložištima raznih veličina i izvedbi. Koristi se od kamina, peći i kotlova za grijanje do velikih energetska postrojenja (energana, toplana, elektrana, kogeneracijska postrojenja). Pri tome se proizvode toplinska i električna energija.

Za razliku od tog, posredno iskorištavanje najprije podrazumijeva pretvorbu biomase raznim biokemijskim procesima u plinovita (bioplin) i tekuća goriva (biodiesel, alkohol i slično). Izgaranjem goriva u ložištima raznih izvedbi ili u motorima s unutarnjim izgaranjem dobiva se toplinska i električna energija ili mehanički rad.

Biomasa je obnovljivi izvor energije, te je neutralna u odnosu na ugljični dioksid. Taj isti CO<sub>2</sub> koji nastaje njezinim izgaranjem koristi se za rast i razvoj drugih biljaka, što znači da je cjelokupna emisija CO<sub>2</sub> koja nastaje izgaranjem biomase uključena u zatvoreni ciklus CO<sub>2</sub> na zemlji. Energija se u sirovinama (biljkama, drveću) nalazi u kemijskom obliku te se oslobađa prilikom upotrebe biomase u energetska svrhe prirodnim raspadanjem ili izgaranjem. Pretvorbom biomase u energetska svrhe nastaju dodatne količine CO<sub>2</sub> zbog uporabe fosilnih goriva u procesima transporta, obrade i uzgoja biomase. Odnos biomase i okoliša, te kruženje CO<sub>2</sub> prikazano je na slici 6.



Slika 6. Biomasa i okoliš

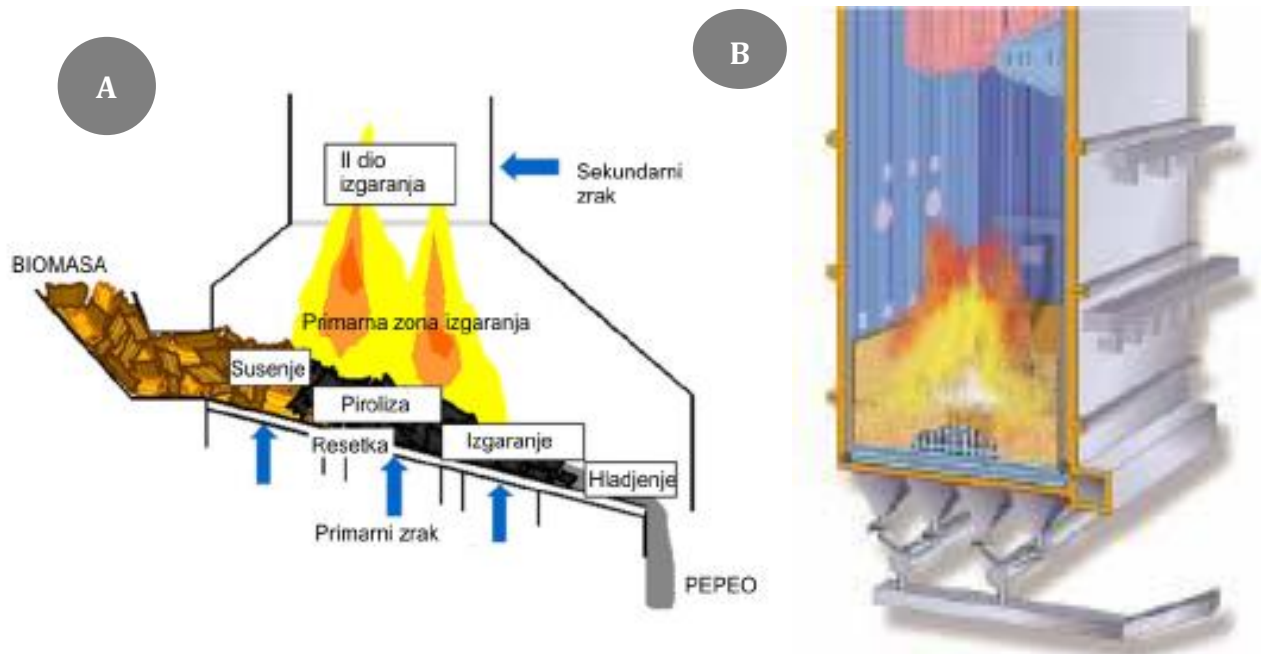
Fizikalna svojstva biomase su veličina i raspodjela veličina čestica, oblik čestica i njihova poroznost.

Biomasa je gorivo koje je sačinjeno od skupine organskih polimera koji se pretežno sastoje od celuloze, hemiceluloze i lignina. Najveći dio organskih spojeva je u obliku lanaca ugljikovodika.

Pored atoma ugljika, vodika, kisika i dušika u sastavu su također sumpor, željezo, kalcij, kalij, klor i metali u tragovima. U sastavu biomase su često prisutni alkalni kalij, natrij i spojevi klora u značajnim količinama. Analize kojima se definiraju kemijska svojstva krutih goriva su analiza sastava i elementarna analiza.

Način izgaranja drvnog otpada, u određenoj izvedbi ložišta ima značajan utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva pepela. Osnovna podjela ložišta se temelji na vrsti i

karakteristikama biomase i strujanju zraka, tj. dimnih plinova. U postrojenjima za samostalno izgaranje biomase uglavnom se koristi izgaranje u nepokretnom sloju u ložištima s rešetkom, izgaranje u mjehuričastom fluidiziranom sloju, te izgaranje u cirkulirajućem sloju (slika 7).



**Slika 7.** Prikaz izgaranja biomase u a) ložištima s pomičnom rešetkom i b) mjehuričastom fluidiziranom sloju

Pepeo koji nastaje izgaranjem može se podijeliti u dvije kategorije:

- ne izgorena pepelna troska ili ložišni pepeo koji se skuplja pod rešetkom kotla te se žlijebom skuplja u spremniku. Gustoća takvog pepela u rastresitom stanju iznosi  $1,3 \text{ t/m}^3$  (Slika 8).



**Slika 8.** Ložišni pepeo

- Leteći pepeo koji se uklanja iz dimnih plinova te se dodatno može podijeliti na ciklonski pepeo i fine čestice. Gustoća takvog pepela u rastresitom stanju iznosi 0,8 – 0,9 t/m<sup>3</sup>(Slika 9).



**Slika 9.** Leteći pepeo

## Aeranti

U betonskoj smjesi, kojoj je primiješan aerant, nastaju sferični zatvoreni mjehurići, veličine 10-30  $\mu\text{m}$ , statistički jednoliko raspoređeni u cementnoj pasti. Ti mjehurići su višestruko većih dimenzija od kapilara te ih isprekidaju i onemogućuju kapilarno kretanje vode kroz materijal. Kako u mjehurićima nema vode, to i gel tijekom hidratacije ne urasta u njih, nego popunjava kapilarni prostor oko njih.

Aeranti su površinski aktivne tvari, koje smanjuju površinsku napetost vode, i omogućuju stvaranje stabilnih mjehurića. Smanjenje površinske napetosti posljedica je orijentacije molekula površinski aktivne tvari na granici voda-zrak. Mjehurići sferičnog oblika nastaju kao posljedica djelovanja površinske napetosti koja nastoji površinu granične plohe što više smanjiti. Supstancije za aeriranje cementnih kompozita, koje su u komercijalnoj uporabi, mogu se svrstati u slijedeće skupine: soli drvnih smola, sintetski detergentski, soli sulfoniranog lignina, soli karbonskih kiselina koje se dobivaju od nafte, soli dobivene od proteinskog materijala, masne kiseline i njihove soli.

Aeranti imaju višestruku namjenu u tehnologiji betona. Najvažnija je njihova primjena u izradi betona otpornih na mraz, odnosno na djelovanje mraza i soli za odmrzavanje. Aeranti mogu smanjiti propusnost betona, pa time povećati trajnost betona u kemijski agresivnim sredstvima. Obzirom da povećanje ukupne količine pora u betonu smanjuje čvrstoću, to je povoljnije da aerant uvlači sitnije pore. Prikladnost aeranta za bilo koju namjenu treba provjeriti probnim mješanjem i to u svježem i očvrslom stanju.

Aeranti nemaju bitan utjecaj na hidrataciju cementa ili na razvoj topline hidratacije. [6] Aerant može uzrokovati određena usporenja ako se rabi lignosulfonatski tip aeranta, ali ako se primjenjuje u za aerante uobičajenim niskim doziranjima, ta bi usporenja trebala biti zanemariva. Aeranti ne utječu na kemijski sastav produkata hidratacije cementa.

Kemacon LPA, je komercijalni aerant za betone i mortove. Koristi se za poboljšavanje obradivosti. Ne sadrži kloride. Jako smanjuje površinsku napetost vode potrebne za izradu betona tako da se u betonu ili mortu stvara određena količina visokokvalitetnih i pravilno raspoređenih mikropora. Nastale pore utječu na veću postojanost betona tijekom ciklusa smrzavanja i odmrzavanja. Povećava vodonepropusnost i prodor agresivnih tvari s površine u unutrašnjost betona (jer mikropore prekidaju kapilare u betonu). Svijetlo-plave je boje. Beton, pripremljen s aerantom, preporuča se za cestogradnju i mostogradnju.



## Filtarska SiO<sub>2</sub> prašina

Prema NORMI ASTM C-1240 filtarska prašina definira se ovako:

*“Filtarska SiO<sub>2</sub> prašina vrlo je fini pucolanski materijal koji se sastoji uglavnom od amornog silicijeva dioksida koji je nastao kao nusprodukt u elektrolučnim pećima pri proizvodnji elementarnog silicija ili ferosilicijskih slitina, a koji je znan i kao condensed silica fume”. (CSF)*

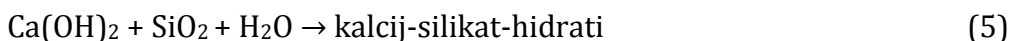
Istraživanja metodom rendgenske difrakcije pokazala su da CSF karakterizira široki difuzni maksimum (halo), tipičan za amorfne materijale, a koji je centriran oko 0,4 nm (ili za CuK $\alpha$  zračenje oko  $2\theta=22,2^\circ$ ), odnosno koji je svojstven za (101) refleks kristobalita. Na difraktogramu CSF-a mogu se pojaviti maksimumi kristaliničnih „onečišćenja“, ako su prisutni silicijev karbid (SiC), kvarc ili kalcit.

Filtarska SiO<sub>2</sub> prašina iz proizvodnje silicija ili proizvodnje FeSi-slitina s velikim postotkom silicija, redovito je visoko aktivan pucolanski materijal. [7]

Aktivnost CSF-a može se promatrati preko dvaju mehanizama:

- pucolanske reakcije
- učinaka sitnih čestica.

Pucolanska reakcija, koja je opće znana, između reaktivnog SiO<sub>2</sub> i vodene otopine Ca(OH)<sub>2</sub> može se opisati jednadžbom:



Ili simbolima uobičajenim u kemiji cementa:



Analogna pucolanska reakcija zbiva se i u portland-cementnim kompozitima s dodatkom primjerice letećih pepela ili nekog drugog prirodnog ili industrijskog pucolana, tj. supstancije koja sadrži reaktivni SiO<sub>2</sub>.

Drugi mehanizam vezan je za učinke sitnih čestica CSF-a. Čestice CSF-a djeluju kao nukleacijske jezgre i/ili zapunjavaju unutrašnju strukturu cementnog kompozita jer su znatno sitnije od čestica portland-cementa.

CSF ubrzava hidrataciju  $C_3A$ . Nakon prva tri dana hidratacije kvantitativnom rendgenskom analizom utvrđeno je da se hidratacija  $C_3A$  u prisutnosti CSF-a usporava, odnosno da je stupanj hidratacije  $C_3A$  bio jednak u portland-cementnim pastama bez dodatka CSF-a i s njim. Kasnije, do 28 dana, hidratacija  $C_3A$  uz prisutnost CSF-a bila je opet ubrzana u usporedbi s pastom čistog portland-cementa.

U primjeni CSF-a razlikuju se dva pristupa. Prvi, vođen idejom „riješiti se otpada“, bio je da zamjenom CSF-a dio količine cementa u betonu bude ostvaren pozitivan ekonomski učinak. Prilikom redukcije količine cementa štedi se dio energije potrebne za pečenje klinkera i proizvodnju cementa. Drugi pristup je u iskorištavanju specifičnih karakteristika CSF-a i realizaciji takvih svojstava cementnih kompozita kakva do primjene CSF-a praktički nisu bila isplativa.

### **Mlazni betoni**

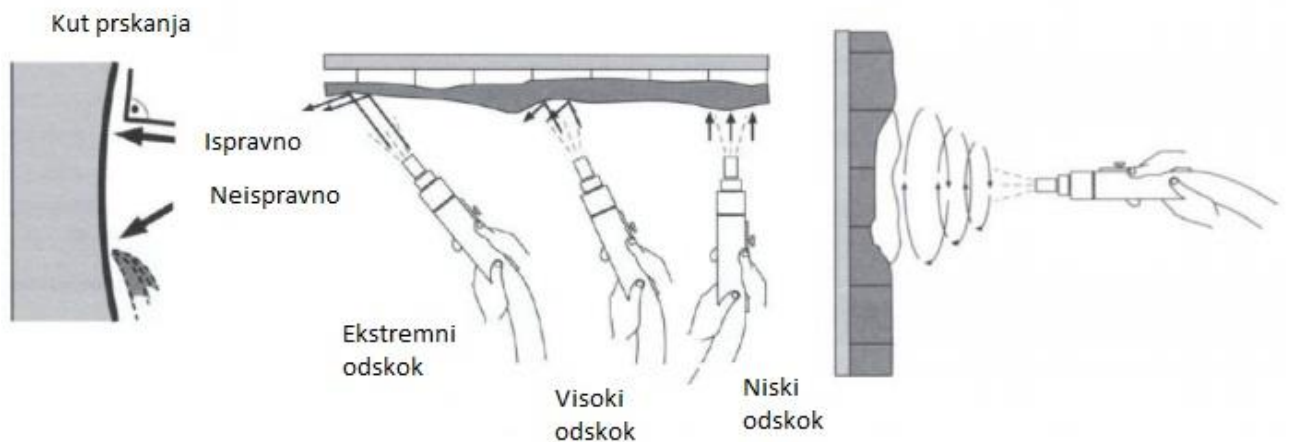
Prskani beton je pneumatski izrađen mort definiran kao proces proizvodnje i ugradnje betona izravno na podlogu pomoću posebne opreme za nabacivanje uz uporabu komprimiranog zraka. Prskani beton ima više naziva kao što su gunita, mlazni beton, špric beton i dr. U nekim područjima "gunita" se koristio za označavanje prskanog betona i mort mješavine sa sitnim agregatom, a "mlazni beton" s krupnim agregatom. Danas se preferira termin za sve „mlazni beton“, bez obzira na veličinu agregata. Počinje se više i značajnije primjenjivati izumom stroja za prskanje 1957. godine. Iako se njegova primjena u početku koristila uglavnom u izgradnji tunela, danas se ovakav beton zbog svih svojih prednosti koristi sve više i na drugim građevinskim pothvatima. [8]

Mnoga od fizičkih svojstava mlaznog betona usporediva su ili bolja od svojstava običnog betona ili morta koji imaju isti sastav. Potreba za ugradnjom ovakvog betona u odnosu na klasični beton je ponajprije zbog praktičnosti, manjih troškova te brze ugradnje. Prednost mlaznog betona je uočljivija kada je cijena oplata visoka te kada je njena izvedba nepraktična. Također, ugradnja mlaznog betona moguća je i tamo gdje je težak pristup samoj radnoj površini, gdje je potrebno betoniranje u tankim slojevima ili promjenjivih debljina te gdje klasičnim lijevanjem nije moguće ugraditi beton. Mlaznim betonom također možemo popraviti oštećenu konstrukciju, kao npr. ojačati stupove, grede i ploče. Izvrsna prionjivost mlaznog betona na druge materijale često je presudna kod projektiranja.

Za utvrđivanje pojedinih osobina svježeg i očvrslog mlaznog betona postoji niz različitih metoda koje su standardizirane i u kojima se precizno definira predmet standarda, područje primjene, uzimanje uzorka, potrebna oprema za ispitivanje,

postupak ispitivanja te ocjena rezultata dobivenih ispitivanjem. Uobičajeni zahtjevi za posebna svojstva očvrsllog betona su: vodonepropusnost, otpornost prema djelovanju mraza, otpornost na vanjske utjecaje, te otpornost prema djelovanju soli. Potrebne karakteristike svježeg mlaznog betona su: fluidnost, viskoznost te odsustvo segregacije. Ovakav beton mora ujedno zadržati sva nabrojana svojstva u trenutku ugradnje, u granicama tolerancije, koje omogućuju ugradljivost, samozbijanje i homogeni raspored sastojaka betona u matrici.

Obzirom da se radi o osobinama betona koje nisu prisutne u uobičajenim betonima, nameće se potreba da se na adekvatan (univerzalan) način definiraju pojedina svojstva, kao i načini i metode njihovog ispitivanja. Izbor mlaznog betona za određenu primjenu trebao bi se temeljiti na znanju, iskustvu i detaljnim studijama svojstava materijala. Uspješna ugradnja mlaznog betona ovisi o pravilnom planiranju i nadzoru te o vještinama i kontinuiranoj pozornosti voditelja gradilišta na kojem se primjenjuje mlazni beton. Slika 10 pokazuje kako ispravno ugraditi mlazni beton.



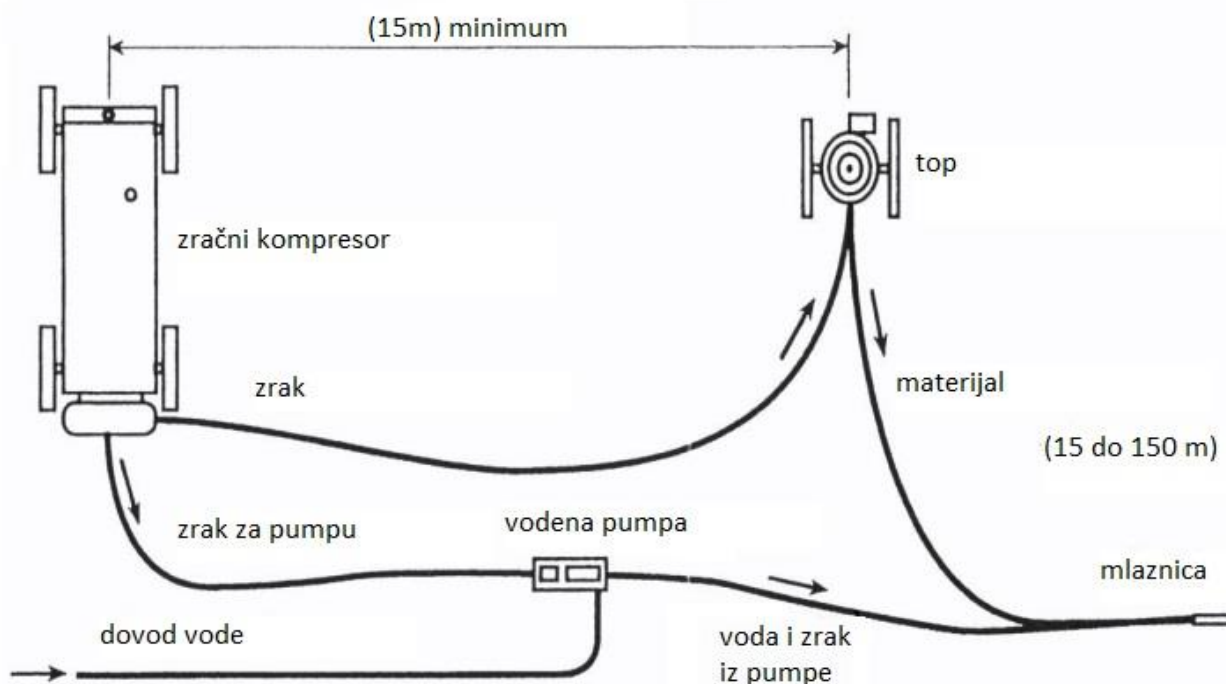
**Slika 10.** Pravila ispravnog prskanja mlaznog betona

Mlazni beton najčešće se primjenjuje u izgradnji:

- podzemnih građevina i tunela
- zaštite pokosa
- novih konstrukcija
- raznih popravaka mostova, zgrada, luka, površinskih priljeva na branama.

Dva su osnovna postupka izrade mlaznog betona:

**1) Suhi postupak** - tradicionalna metoda primjene mlaznog betona poznata širom svijeta. Izvodi se tako da se mješavina agregata i cementa ubacuje u miješalicu odakle se komprimiranim zrakom transportira kroz gumeno crijevo do mlaznice za nabacivanje. Suhoj mješavini dodaju se praškasti ili tekući dodaci za ubrzavanje vezivanja. Praškasti se dodaci doziraju i umješavaju neposredno prije ulaza suhe mješavine u stroj za ugradnju mlaznog betona. Tekući ubrzivač isporučuje se s posebnom dozirnom pumpom i dodaje suhoj mješavini na mlaznici ili blizu nje. Voda se posebnim crijevom dovodi neposredno prije mlaznice gdje se dodaje suhoj smjesi nakon čega se tanki mlaz mlaznog betona usmjerava prema površini koja se zaštićuje. Uobičajeni vodocementni faktor kod suhog postupka je od 0,35 do 0,5. Suhi je postupak pogodan kada treba zaštititi manje površine, a zahtijeva se visoka početna čvrstoća. (Slika 11). Prednost ovog postupka u odnosu na mokri je u neograničenom vremenu skladištenja suhog izmiješanog materijala te stvaranju manje količine otpada tijekom rada. Mane su mu veliki odskok, stvaranje prašine pri radu te veći troškovi izvedbe. [9]



Slika 11. Raspored postrojenja kod suhog postupka

**2) Mokri postupak** - beton spravljen u tvornici betona ubacuje se u uređaj, a zatim se obavlja prskanje mlaznog betona po pokosu. U uređaj je moguće dozirati cement, agregat, vodu i aditive, izmješati komponente te onda prskati po pokosu. Uobičajeni vodocementni faktor kod mokrog postupka je oko 0,45. Mokri je postupak najmodernija metoda koja se uvijek primjenjuje kada je mlaznim betonom potrebno prekriti velike površine te postići visoku kvalitetu izvedbe. Prednosti ovog postupka

su veliki kapacitet izvedbe (oko 25 m<sup>3</sup>/h), manja veličina odskoka nego pri suhom postupku, povoljniji uvjeti rada zbog manjeg prašenja, manji troškovi opreme, potreban je manji pritisak zraka, a beton je visoke kvalitete. Nedostatak mu je što zahtijeva više njege za postizanje propisane čvrstoće, a i količina otpada koju je nakon nanošenja mlaznog betona potrebno očistiti je veća. Mlazni se beton mora ugraditi u roku od 90 minuta od vremena miješanja, a u razdoblju visokih temperatura zraka ili velike vlažnosti i u kraćem vremenu.

Svi zahtjevi mlaznog betona mogu se odraditi i u suhom i u mokrom postupku. Međutim, razlike u troškovima opreme i zahtjevima održavanja, operativne značajke, smještajne karakteristike i kvaliteta proizvoda mogu napraviti jedan ili drugi postupak više prihvatljiv za određenu primjenu. Priprema betonskih površina za nanošenje mlaznog betona od velike je važnosti jer direktno utječe na karakteristike i trajnost samog mlaznog betona. Dobra priprema površine zahtijeva odstranjivanje oslabljenih dijelova betonske površine i temeljito čišćenje.

## **2.UJECAJ ADITIVA NA SVOJSTVA CEMENTNOG KOMPOZITA**

Kod definiranja reakcija između cementa i vode jedan od najvažnijih problema je identifikacija produkata reakcije zato jer su ti produkti mnogobrojni i često slabo strukturno definirani. Cementna pasta uzeta kao cjelina visoko je kompleksan sustav čestica koje su različite obzirom na veličinu, oblik i sastav.

Taj komplicirani sustav produkata reakcije hidratacije potrebno je upoznati, ne samo zbog teoretskih razmatranja, već prvenstveno da se razjasne mnogi procesi koji su usko vezani uz svojstva stvrdnute cementne paste.

Ta ispitivanja zahtijevaju primjenu modernih fizikalno kemijskih metoda kao što su metoda elektronske mikroskopije, difrakcijske metode, metoda diferencijalno termičke analize, termogravimetrijske metode, metoda infracrvene spektroskopije i druge. Za strukturno ispitivanje i strukturnu identifikaciju još je uvijek najefikasnija metoda rendgenske difrakcije.

Reakcija konstituenta cementa s vodom, hidratacija ima za posljedicu smanjenje udjela reaktanta-minerala klinkera i povećanje udjela produkata mineralnih hidrata i kalcij hidroksida.

Za analizu rane hidratacije naročito su pogodne kalorimetrijske metode, kojima se određuje toplina nastala pri hidrataciji uzorka. Ovisno o primjenjenom kalorimetru, razvoj topline se prati od trenutka dodavanja vode cementu pa do nekoliko dana hidratacije. Prednosti kalorimetrije pred ostalim tehnikama su što nije potrebna posebna priprema uzorka, relativno jeftina aparatura i kontinuirano mjerenje bez zaustavljanja hidratacije.

## Utjecaj ubrzivača vezanja na hidrataciju aluminatnog cementa

Ispitan je utjecaj raznih masenih udjela litij-karbonata na brzinu vezanja aluminatnog cementa (AC) sa svrhom odabiranja onog masenog udjela soli koji pasti AC daje vrijeme vezanja pogodno za daljnja ispitivanja.

Rezultati (Tablica 1) ukazuju da litij-karbonat **ubrzava** vezanje AC pri svim ispitivanim masenim udjelima.

**Tablica1.** Litij-karbonat: Vremena vezanja AC pri različitim masenim udjelima  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

w ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )/%	Vrijeme vezanja/s
0	15 840
0,0005	10 870
0,001	9 855
0,005	3 250
0,01	820
0,05	290
0,1	B
0,5	T

B-brzo vezanje do kojeg je došlo tijekom miješanja AC s otopinom soli

T- trenutno vezanje do kojeg je došlo odmah po dodatku otopine soli AC.

Vidljivo je da čak i uz maseni udio soli 0,0005 % vezanje AC ubrzano je za više od 30 % u odnosu na aluminatni cement bez dodatka soli. Sa masenim udjelom 0,1 % došlo je do vezanja tijekom miješanja u mješalici, a pri udjelu od 0,5 % soli AC je vezao trenutno pri dodatku otopine litij-karbonata. Kao najprihvatljiviji za daljnja istraživanja izabran je maseni udio alkalijske soli 0,01 %.

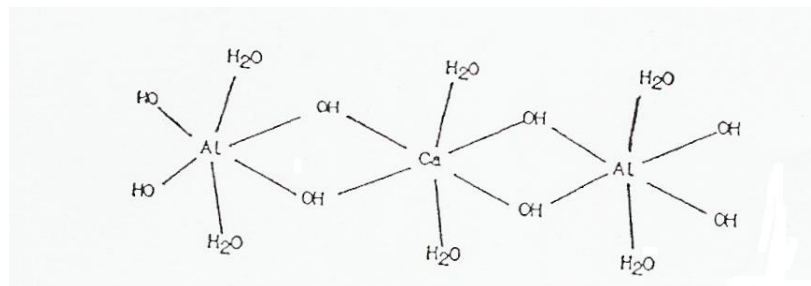
Istraživan je utjecaj alkalijskih kovina na brzinu vezanja AC, a rezultati su predočeni u Tablici 2. Za ispitivanje je korištena druga serija AC

**Tablica 2.** Alkalijske soli. Vremena vezanja AC (maseni udjel 0.01%)

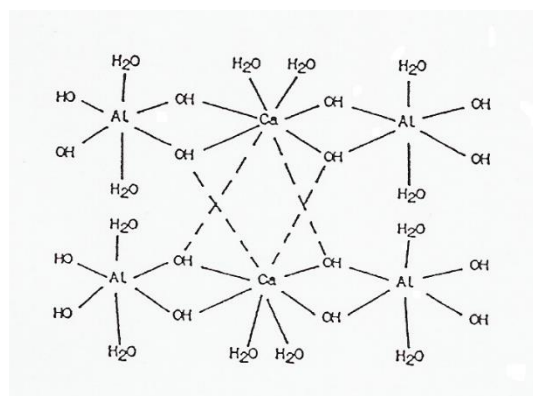
Anion	OH <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Kation	Vrijeme vezanja / s						
Li <sup>+</sup>	300	325	370	305	360	440	560
Na <sup>+</sup>	5140	5620	6300	8940	9720	6480	7800
K <sup>+</sup>	7200	7400	7980	10120	10200	7920	8100
Rb <sup>+</sup>	9140	-	9260	10930	10680	9360	9300
Cs <sup>+</sup>	11110	-	11990	11200	11400	11480	11630

Rezultati ukazuju da litijeve soli znatno ubrzavaju vezanje AC u odnosu na ostale ispitivane soli alkalijskih kovina.

Prilikom hidratacije aluminatnog cementa dolazi do otapanja i disocijacije CA, a proces kristalizacije počinje stvaranjem središta kristalizacije:

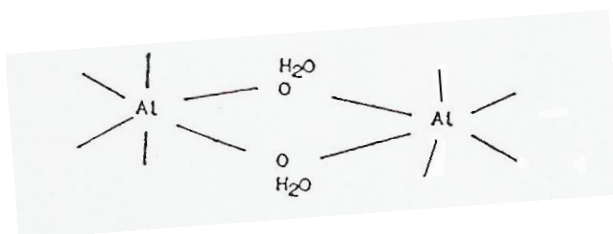


uz stvaranje stabilnog gela u kojem atom aluminija ima koordinacijski broj 6, a atom kalcija koordinacijski broj 8:





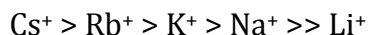
Stvoreni metastabilni gel težit će stabilizaciji dehidratacijom, uz povezivanje dvaju atoma aluminijskih preko kisikovih mostova.



Pri nastajanju takvog kondenzacijskog produkta hidroksilnu je skupinu potrebno dovesti u položaj da se slobodni elektronski par kisikova atoma preklopi s d-orbitalama aluminijskih uz stvaranje kisikovih mostova. Na takav produkt kondenzacije djeluju nazočni kovinski kationi stvarajući koordinacijske veze preko hidroksilnih skupina.

Ponašanje kationa litija u takvom sustavu je drugačije od ponašanja kationa ostalih alkalijskih kovina zbog njegove mogućnosti stvaranja tetraedarske strukture jer ostali alkalijski kationi Na, K, Rb i Cs imaju sklonost stvaranju struktura oktaedarskog tipa.

Vrijeme vezanja AC s dodatkom istovrsnih soli alkalijskih kovina opada u nizu:



Istražen je utjecaj aniona na brzinu vezanja AC, a vremena vezanja raznih litijevih soli predočena su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Litijeve soli. Vremena vezanja AC (maseni udjeli 0.01%)

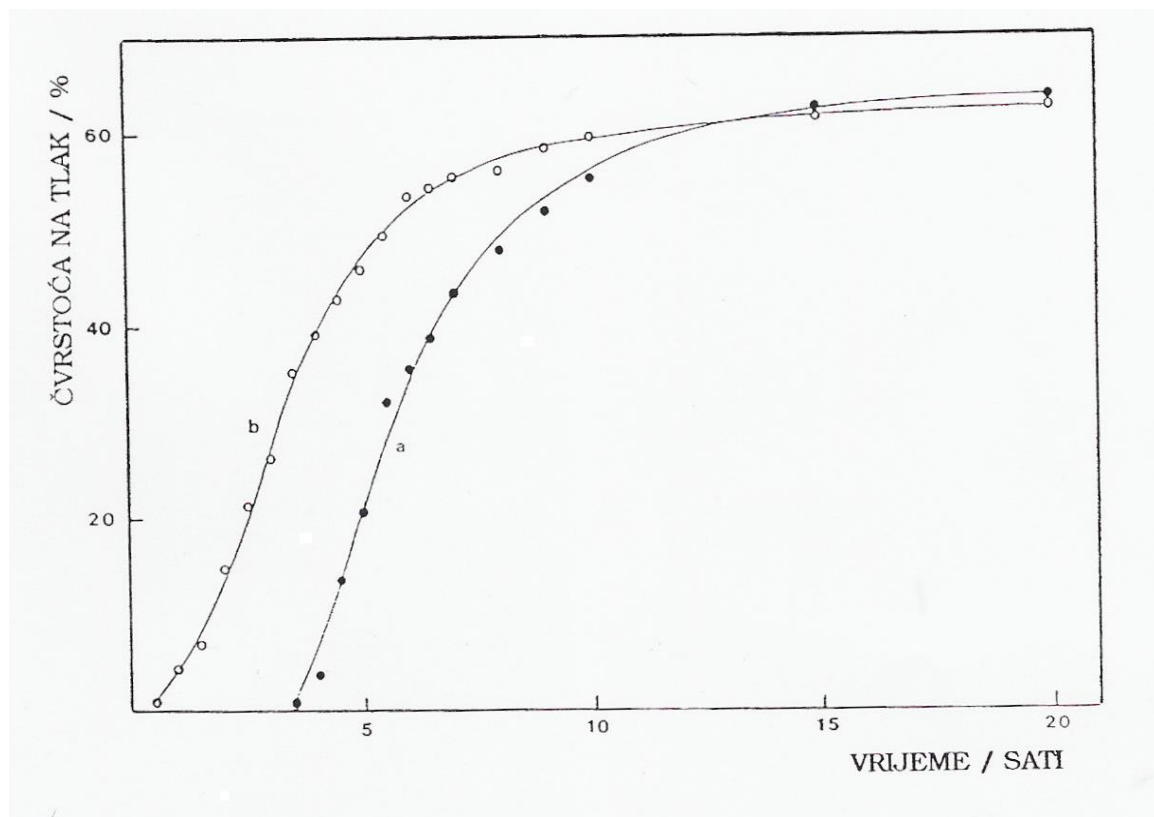
Litijeva sol	pH otopine	Vrijeme vezanja /s
LiOH	12,3	300
Li <sub>2</sub> S	11,8	325
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,2	370
LiBO <sub>2</sub>	10,4	390
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,4	560
LiNO <sub>3</sub>	5,9	440
LiCl	5,6	360
LiBr	5,4	305

Ispitivane soli se prema svom utjecaju na brzinu vezanja mogu svrstati u dvije skupine: bazične litijeve soli; soli litij hidroksida sa slabim i vrlo slabim kiselinama ( $\text{pK}_a > 7$ ) i kisele litijeve soli; soli litij hidroksida s jakim kiselinama ( $\text{pK}_a < 7$ ).

Zaključujemo da je utjecaj hidroksid iona na brzinu vezanja AC veći od utjecaja ostalih ispitivanih aniona. Hidroksilna skupina zamjenjuje molekule vode u koordinacijskoj sferi atoma aluminija, što povećava mogućnost novih veza atoma aluminija preko kisikovih mostova. Ostali anioni imaju manji efekt ubrzanja budući da oni zamjenjuju molekule vode, što uzrokuje odlazak hidroksilne skupine i time smanjuje mogućnost stvaranja novih veza atoma aluminija potrebnih za vezanje litijevih kationa.

Uz brzo vezanje, litijeve soli uzrokuju i rane početne čvrstoće dobivenog materijala. [10]

Na Slici 12, gdje prikazujemo ovisnost čvrstoće o vremenu, vidimo da porast čvrstoće AC bez dodatka aditiva počinje nakon 3 sata dok porast čvrstoće AC uz dodatak  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  počinje odmah po dodatku soli.



**Slika 12.** Tlačna čvrstoća uzorka AC u odnosu prema tlačnoj čvrstoći nakon 28 dana hidratacije. (a) AC, b) AC uz dodatak 0,05%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## Utjecaj usporivača vezanja na hidrataciju aluminatnog cementa

Ispitivan je utjecaj limunske kiseline na vrijeme početka vezanja i čvrstoću aluminatnog cementa.

U početnim mjerenjima određivano je vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa, vodocementnog faktora  $v/c = 0,25$  kao i aluminatnog cementa uz dodatak limunske kiseline.

$$v/c = 100/400 = 0,25$$

**Tablica 4.** Vrijeme početka vezanja aluminatne cementne paste i cementne paste pripravljene s dodatkom monohidrat limunske kiseline ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )

$n/$ mmol	vrijeme vezanja/s
0	12660
0,01	16145
0,03	18825
0,05	18045
0,10	18100

**Tablica 5.** Vrijednosti savojnih i tlačnih čvrstoća aluminatnog cementa i cementa s dodatkom monohidrat limunske kiseline

$C_6H_8O_7^*$ $H_2O$ dodatak	1 dan		3 dana		7 dana		28 dana	
	savojna čvrstoća / MPa	tlačna čvrstoća / MPa	savojna čvrstoća / MPa	tlačna čvrstoća / MPa	savojna čvrstoća / MPa	tlačna čvrstoća / MPa	savojna čvrstoća / MPa	tlačna čvrstoća / MPa
0	8,18	65,42	-	-	4,65	87,25	13,25	97,50
0,03	7,89	66,42	-	68,28	4,85	91,94	14,88	102,50
0,05	7,22	58,02	14,19	64,22	4,54	96,83	13,00	99,38
0,10	6,85	53,96	-	74,69	4,41	96,81	16,13	105,78

Količina vode potrebna za postizanje standardne konzistencije cementne paste određena je početnim ispitivanjem, te je određeno da iznosi 100 g na 400 g cementa. Taj je rezultat u granicama uobičajenim za ispitivani aluminatni cement ( $0,22 < v/c < 0,26$ ). Izmjereno vrijeme početka vezanja iznosi 3:31 h, a s limunskom kiselinom dolazi do kasnijeg vezanja koje iznosi 5:00 h. Na taj je način pokazano da limunska kiselina djeluje kao usporivač vezanja aluminatnog cementa, što je u suglasnosti s radovima drugih istraživača. [11] Na osnovi izmjerenih čvrstoća na savijanje i tlak, slijedi da limunska kiselina, osim usporavajućeg učinka vidljivog u nešto nižim izmjerenim čvrstoćama nakon 24 h hidratacije, ne utječe na razvoj čvrstoće

ispitivanih materijala u kasnijem razdoblju (3, 7 ili 28 dana hidratacije). Konačne čvrstoće koje postižu ispitivani materijali su vrlo visoke, te iznose oko 100 MPa, što je 2 do 3 puta više od uobičajenih tlačnih čvrstoća cementnih materijala u primjeni.

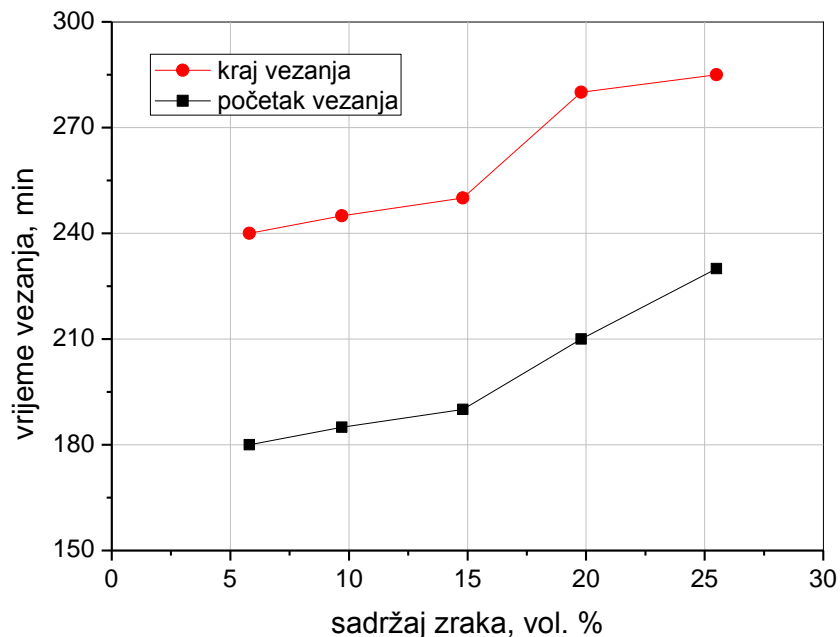
Ispitivan je i utjecaj glukoze na aluminatni cement. Dodatak glukoze pri najnižim koncentracijama usporava vezanje AC (0,05 mol glukoze/kgAC). Daljnjim povećanjem koncentracije glukoze dolazi do znatnog ubrzanja vezanja cementa pa je moguće zaključiti da glukoza pri koncentracijama od 0,1 mol/kg AC i više, djeluje kao ubrzivač vezanja.

### Utjecaj aeranta na hidrataciju portland cementa

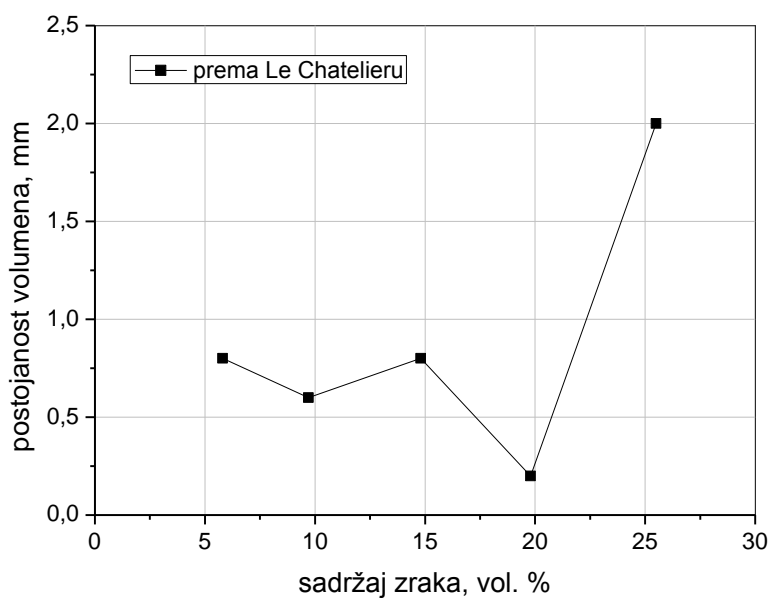
Istražen je utjecaj aeranta na hidrataciju portland cementa praćenjem mehaničkih i fizikalnih karakteristika cementa (vrijeme vezivanja, postojanost volumena i čvrstoća materijala). Za ispitivanja je uporabljen portland cement (PC) opće namjene CEM I 52,5 N i aerant I (zaštićeno ime od strane proizvođača).

Rezultati ispitivanja prikazani su na Slikama 13.14 i 15.

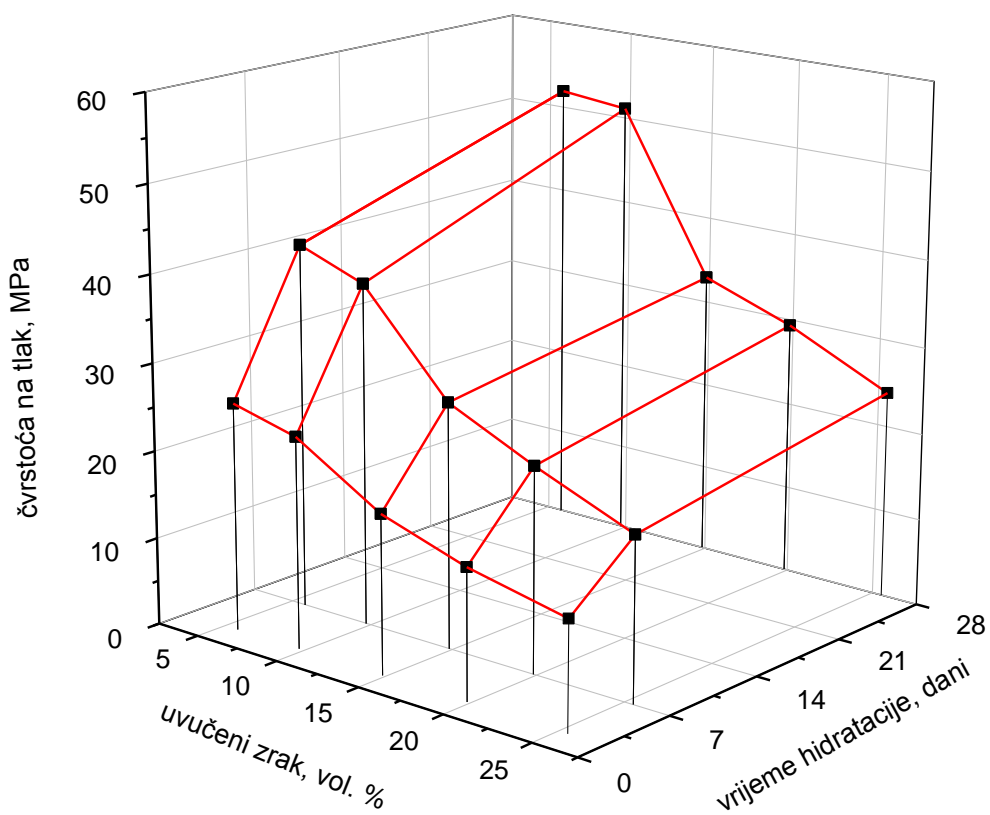
Istraživanje je potvrdilo teorijsku pretpostavku o utjecaju aeranta na smanjenje čvrstoće materijala te usporeno (odgođeno) vezanje PC. Rezultati ispitivanja potvrdili su da nema utjecaja aeranta na postojanost volumena.



**Slika 13.** Ovisnost vremena vezivanja o sadržaju uvučenog zraka, CEM I 52,5 N



**Slika 14.** Ovisnost postojanosti volumena o sadržaju uvučenog zraka, CEM I 52, 5 N



**Slika 15.** Prirast čvrstoće na tlak za različiti sadržaj uvučenog zraka u cementnom kompozitu starosti 2, 7 i 28 dana. CEM I 52,5 N

Svi pokazani rezultati upućuju na to da aerant utječe na procese hidratacije cementne paste. Utjecaj je negativan jer aerant inhibira proces hidratacije. Negativan utjecaj aeranta na čvrstoću zabilježen je u svim dobima hidratacijskog procesa.

### Utjecaj superplastifikatora na hidrataciju cementa

S ciljem istraživanja hidratacije cementa i utjecaja superplastifikatora na utjecaj cementnog kompozita pripremljeni su uzorci jednake konzistencije uz različite postotke dodatka PCE-a (0; 0,3; 0,6 i 0,9 % PCE na masu cementa) mijenjanjem količine dodane vode ( $v/c$  od 0,47; 0,375; 0,32; 0,292). Prvo je istražen utjecaj ubrzivača  $Li_2CO_3$  na hidrataciju AC morta s najvećim dodatkom PCE-a od 0,9 % (tablica 6). Oznake pripremljenih uzoraka ukazuju na postotak  $Li_2CO_3$ .

**Tablica 6.** Količine pojedinih komponenata u odgovarajućem uzorku morta (% na masu cementa)

Oznaka	PCE / %	$Li_2CO_3$ / %	$v/c$	Pijesak:cement
L0	0,9	0,000	0,292	3:1
L4		0,004		
L8		0,008		
L12		0,012		

U svrhu istraživanja svježeg i otvrdnulog morta pripremljeni su uzorci cementa, pijeska, vode i superplastifikatora prema navedenim omjerima (tablica 6). Za ispitivanje fizikalnih svojstava otvrdnulog morta sa i bez superplastifikatorom, svježe pripremljeni mort (prema ASTM C305-80) se ugrađuje u kalupe 40 x 40 x 160 mm. Kalupi s pripremljenim mortom stavljaju se u vlažnu komoru relativne vlažnosti 95 % i temperature 23 °C na 24 sata. Nakon 24 sata u vlažnoj komori, uzorci svih serija se vade iz kalupa i podvrgavaju uvjetima navedenim u tablicama 7, 8 i 9.

**Tablica 7.** Količine pojedinih komponenata u odgovarajućem uzorku morta (% na masu cementa)

Oznaka	PCE / %	$Li_2CO_3$ / %	MC / %	$v/c$	Pijesak:cement
P0	0	0,002	0,045	0,470	3:1
P3	0,3		0,045	0,375	
P6	0,6		0,045	0,320	
P9	0,9		0,045	0,292	

**Tablica 8.** Uvjeti njegovanja uzorka

<i>Seriya</i>	<i>Uvjeti njegovanja u kalupu</i>	<i>Uvjeti njegovanja izvan kalupa</i>
1 dan	24 h, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , r. v. = 95 %	-
9 dana		9 dana na $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 45 % r. v.
Trans 60 °C		1dan na 60 °C + +8 dana na $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 45 % r. v.

**Tablica 9.** Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće

Uzorak	P0	P3	P6	P9
1 dan	66,17	78,65	79,58	85,42
9 dana	72,34	90,63	101,46	102,19
Trans 60 °C	40,16	57,19	66,25	76,41

**Tablica 10.** Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće

Uzorak	P0	P3	P6	P9
1 dan	12,64	14,49	16,48	17,30
9 dana	14,39	16,81	18,98	19,83
Trans 60°C	10,09	10,79	11,31	15,89

Rezultati čvrstoća na savijanje morta svih serija njegovanja ukazuju na veliki rast (do oko 37 % za metastabilne uzorke te do 58 % za transformirane uzorke) čvrstoća u odnosu na referentni mort P0. Glavni razlog tome je u smanjenju  $v/c$  omjera koji doprinosi smanjenju poroznosti materijala. Suvišak vode u odnosu na stehiometrijsku količinu za (potpunu) reakciju hidratacije stvara dodatnu kapilarnu poroznost.

U tablici 10 dana je usporedba vrijednosti čvrstoća na savijanje svih serija njegovanja morta. Do povećanja čvrstoće na savijanje tijekom nastajanja metastabilnih produkata hidratacije dolazi uslijed većeg dosega reakcije hidratacije čime se smanjuje ukupna poroznost materijala. [12]

Modifikacija morta superplastifikatorom PCE rezultira velikim povećanjem tlačne čvrstoće: do 41 % za uzorke s metastabilnim produktima hidratacije (1 dan) te do

90 % za transformirane uzorke (Trans 60 °C). Ovakav trend zabilježen je kod svih serija njegovanja. Do povećanja čvrstoća na tlak tijekom nastajanja metastabilnih produkata hidratacije dolazi uslijed većeg dosegaja reakcije hidratacije čime se smanjuje ukupna poroznost materijala.

Dugoročna čvrstoća nakon reakcija transformacija uglavnom ovisi o poroznosti materijala koja nadalje ovisi o početnom v/c omjeru mješavina. Smanjenje vode uz pomoć dodatka PCE-a dovodi do visokih konačnih dugotrajnih čvrstoća (>60 MPa) nakon reakcija transformacija. Dakle, uz uvjet da je ukupni v/c omjer manji od 0,40 aluminatno cementni materijal može se koristiti kao konstrukcijski materijal.

### **Uporaba pepela biomase - utjecaj na hidrataciju cementa**

Prema karakteristikama i samim svojstvima pepela pronađenima u literaturi, uočili smo potencijalnu primjenu u građevinarstvu, tj. djelomičnu zamjenu jednog dijela cementa i jednog dijela pijeska s pepelom.

Cilj istraživanja je naći potencijalnu primjenu letećeg pepela dobivenog izgaranjem drvnog otpada.

U radu su korišteni sljedeći materijali:

- Leteći pepeo (FA), tvrtka „Moderator“ d. o. o. , Udbina. Leteći pepeo dobiven je izgaranjem u kotlu s pomičnom rešetkom i sakupljen u ciklonu.
- Portland cement (PC), CEM I (95 % klinker), tvrtka „Nexe“, Našice
- Standardni silikatni pijesak, HRN EN 196-1

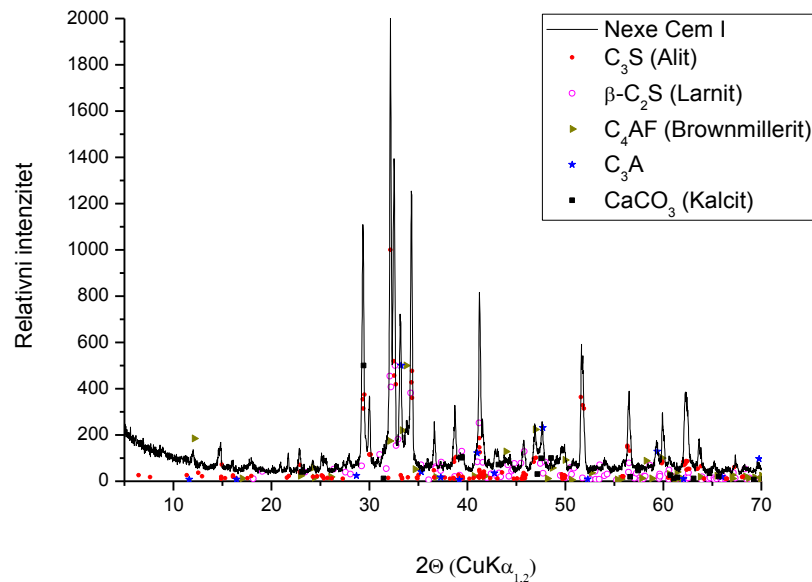
U svrhu istraživanja svježeg i otvrdnulog morta pripravljeni su uzorci morta miješanjem cementa, letećeg pepela, pijeska i vode, i to u omjerima 1:2 za vodu i cement, odnosno 3:1 za pijesak i cement, kako je prikazano u Tablici 11. Mort je pripremljen tako da je zamijenjen dio cementa (od 2,7 % do 6,4 %) i dio pijeska (od 2,4 % do 4,9 %) letećim pepelom, a pri tome je uzeto u obzir da leteći pepeo sadrži 27 masenih postotaka vezivne komponente, dok preostalo čini pijesak.



**Tablica 11.** Plan eksperimenta za pripravu morta

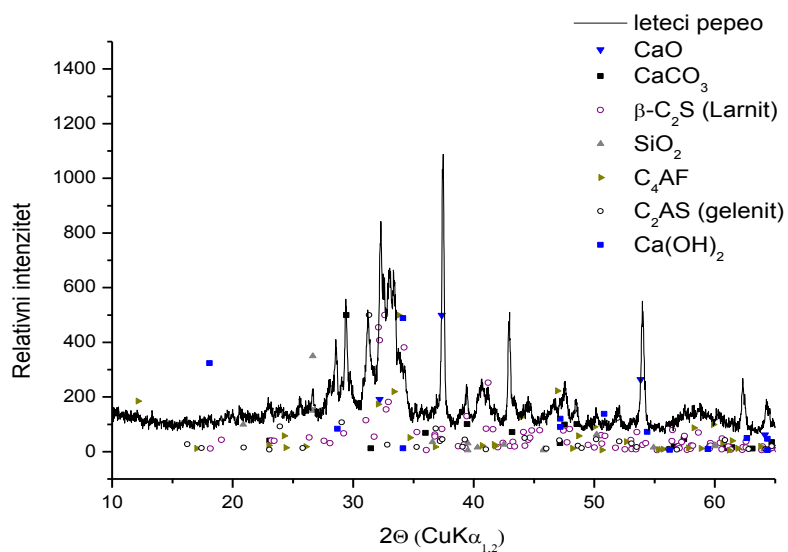
UZORAK	Standardni pijesak, g	Cem I, g	FA, g	Udio FA, %	Zamjena pijeska, %	Zamjena cementa, %	Konzistencija, mm
PC	2700	900	0	0	0	0	155±5
10FA	2634	876	90	10	2,43	2,7	
15FA	2601	864	135	15	3,65	4,1	
20FA	2569	852	180	20	4,87	6,4	

### Rezultati rendgenske difrakcijske analize, XRD



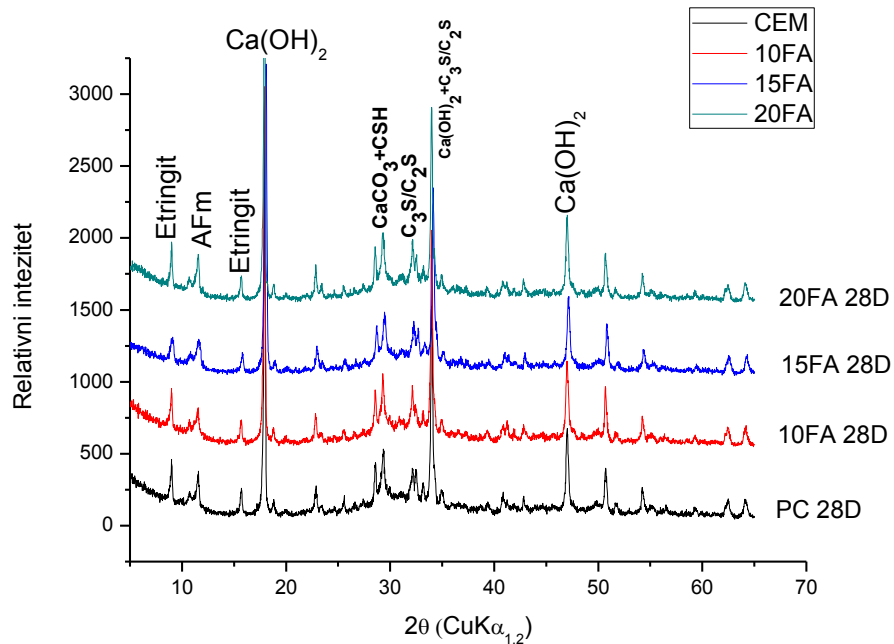
**Slika 16.** Difraktogram uzorka cementa

Na slici 16 prikazan je difraktogram cementa (CEM I). Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka koje su alit (C<sub>3</sub>S), kalcij silikat (C<sub>2</sub>S, larnit), brownmillerit (C<sub>4</sub>AF) i C<sub>3</sub>A te kalcit (CaCO<sub>3</sub>).



**Slika 17.** Rezultati analize rendgenske difrakcije praha uzorka letećeg pepela

Na slici 17 prikazan je difraktogram letećeg pepela. Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka koje su kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), kalcij silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ , larnit), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), brownmillerit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), i kalcij alumosilikat ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), te su identificirane i potencijalne faze kao što su  $\text{Ca(OH)}_2$ . Pri kutu  $2\theta$  od  $30^\circ$  do  $35^\circ$  očitava se grupa najvećih intenziteta za larnit ( $\text{C}_2\text{S}$ ) fazu, jednu od glavnih minerala portland cementa. Rezultati ove mineralne analize potvrđuju primjenu ovog letećeg pepela u svrhu zamjene cementa.



**Slika 18.** Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 28 dana: utjecaj dodatka letećeg pepela

Slika 18 prikazuje difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 28 dana. Kvalitativnom analizom utvrđene su, osim glavnih mineralnih, i dodatni produkti hidratacije kao što su etringit ( $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$ ), AFm (anionske gline) faze tipa ( $C_3A \times Ca(OH)_2 \times xH_2O$ ) i monosulfat ( $C_3A \times CaSO_4 \times 13H_2O$ ). Uočava se relativni porast difrakcijskih maksimuma produkata hidratacije, ponajviše  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  i CSH gela, Friedl-ove soli te etringita. Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom  $C_4AH_x$ , bez etringita i monosulfata. Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku  $C_4AH_x$ . Udio te soli raste s porastom dodatka letećeg pepela te s vremenom hidratacije. [13]

Iskorištavanje pepela biomase u cementnim materijalima omogućit će konverziju otpada (pepela biomase) u ekonomski koristan izvor za proizvodnju cementa i građevnih materijala, redukciju troškova uklanjanja pepela biomase, zamjenu prirodnih sirovina s industrijskim nusproduktima, poboljšanje ekološke prihvatljivosti građevinarske industrije te povezivanje energetske i građevinarske industrije zbog povećanja ekoloških i ekonomskih segmenata.

## Priprava mlaznih betona

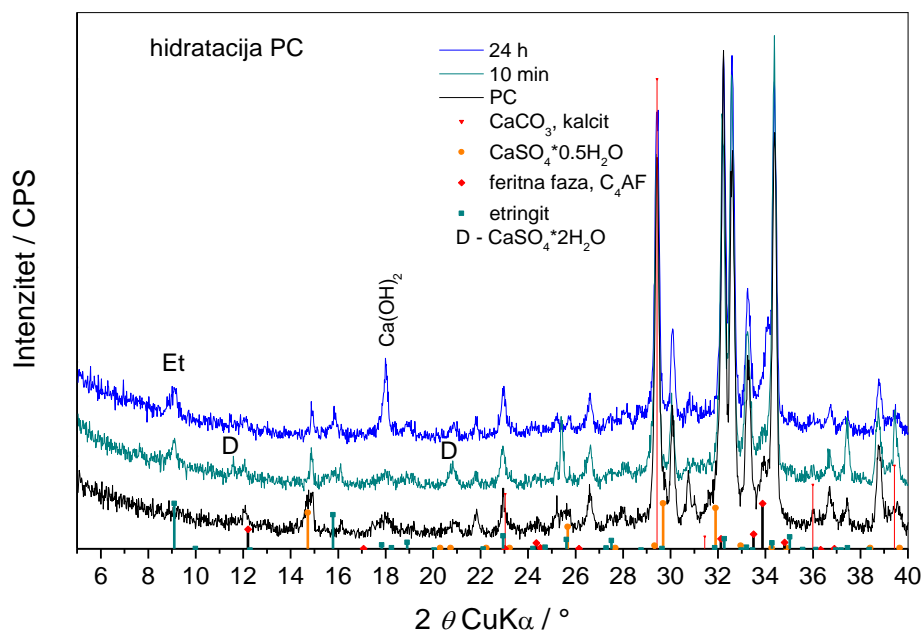
Portland cementu je dodan aditiv titanil sulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ) za pripremu mlaznog betona. Sto grama portland cementa miješano je s 1, 2, 3 i 4 grama titanil sulfata. Za pripremu cementne paste vodocementnog omjera  $v/c = 0,3$  pomiješano je 15 grama portland cementa (s titanil sulfatom) s 4,5 grama vode.

Uzorcima je s acetonom prekidana hidratacija nakon 10 minuta i 24 sata. Uzorci su ostavljeni na sobnoj temperaturi da se osuše, nakon čega su usitnjeni i pripremljeni za daljnja ispitivanja.

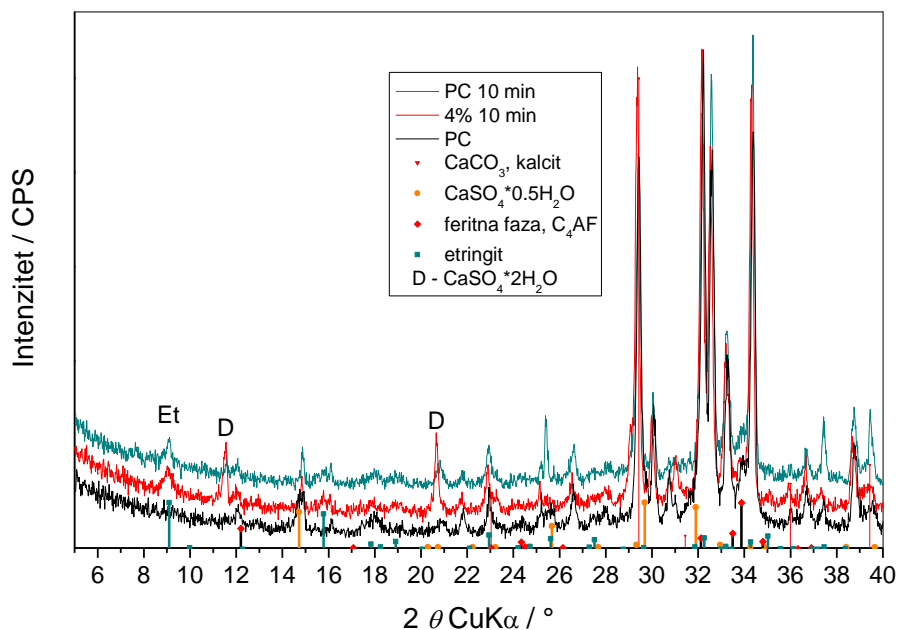
Metodama rendgenske difrakcije istražena je rana hidratacija pripremljenih materijala. Objasnjen je utjecaj količine dodanog aditiva na kvalitativni fazni sastav produkata hidratacije. Tijekom pripreve uzoraka uočen je izuzetan utjecaj dodanog aditiva (svega 1-4 % mase cementa) na reologiju pripremljenih materijala, te je ovaj bezkloridni, nealkalni dodatak portland cementu pogodan za ciljanu primjenu.

Difraktogrami čistog uzorka portland cementa te portland cementa nakon 10 minuta, odnosno 24 sata su vrlo slični jer se u ispitivanim uzorcima i dalje nalaze velike količine alita i belita koje nisu reagirale tijekom 24 sata (slika 19).

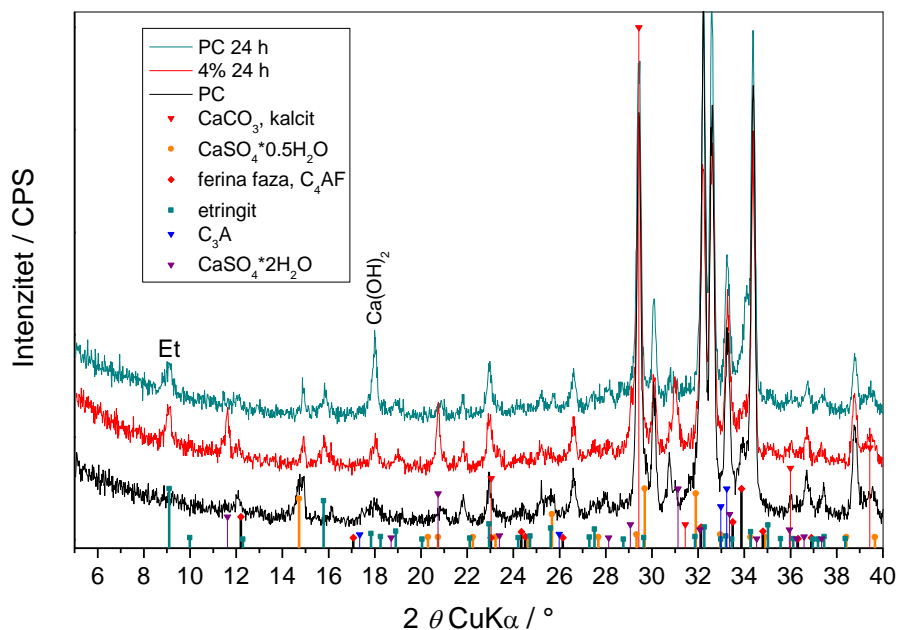
Na slici 20 prikazani su produkti hidratacije PC i produkti hidratacije PC uz dodatak 4 % mas. aditiva nakon deset minuta od trenutka dodatka vode.



**Slika 19.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju te produkata hidratacije PC nakon 10 min, odnosno 24 h od trenutka dodatka vode



**Slika 20.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, produkata hidratacije PC i produkata hidratacije PC uz dodatak 4 % mas. aditiva nakon 10 min od trenutka dodatka vode



**Slika 21.** Rezultati rendgenske difrakcije portland cementa uporabljenog u istraživanju, produkata hidratacije PC i produkata hidratacije PC uz dodatak 4 % mas. aditiva nakon 24 h od trenutka dodatka vode

Uzorak čistog portland cementa (očekivano) ne sadrži etringit, dok se etringit javlja u uzorku nakon svega 10 minuta hidratacije te je i dalje prisutan nakon 24 sata hidratacije, što je u skladu s literaturnim podacima. [14] Nakon 24 sata prisutni etringit pokazuje bolju kristaliničnost, što se očituje užim difrakcijskim maksimumima većeg intenziteta. U čistom portland cementu pojavljuje se kalcij - sulfat hemihidrat,  $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (vjerojatno nastao tijekom mljevenja dodanog gipsa pri temperaturama višim od 100 °C). Zbog njegove reaktivnosti, već nakon 10 minuta od trenutka dodatka vode portland cementu preostale su neznatne količine hemihidrata te se u uzorku javlja  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

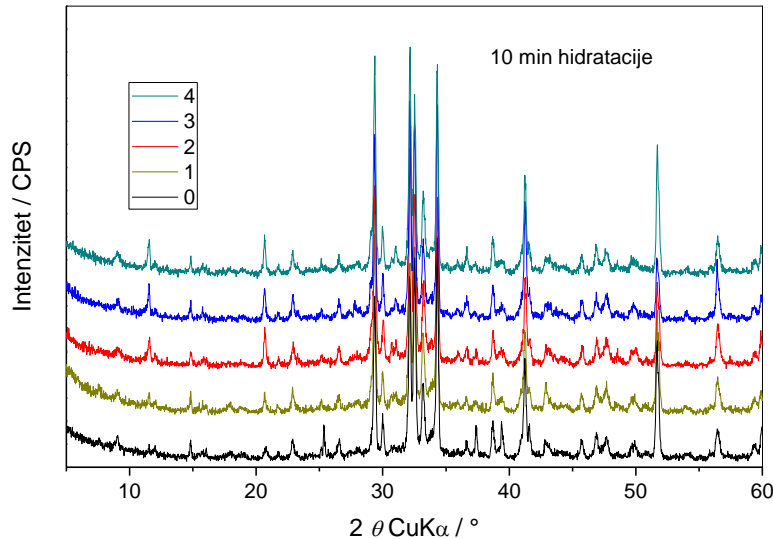
Difrakcijski maksimum hemihidrata djelomično je preklopljen s difrakcijskim maksimumom nepoznate kristalne faze, koja se ne mijenja niti nakon 24 sata hidratacije, te je moguće pretpostaviti da je to slabo reaktivna faza iz troske dodane tijekom mljevenja klinkera.

Sljedeći difrakcijski maksimum hemihidrata većeg intenziteta djelomično se preklapa s najjačim difrakcijskim maksimumom kalcita,  $\text{CaCO}_3$  (također dodanog tijekom mljevenja klinkera). Feritna faza (približnog sastava  $\text{C}_4\text{AF}$ ) se pojavljuje u portland cementu u relativno maloj količini, a zbog slabe reaktivnosti nalazi se i u ispitivanim uzorcima nakon 10 minuta, odnosno 24 sata reakcije s vodom. Prisutnost dihidrata razlog je brze reakcije hemihidrata (gipsa) s vodom što je uočljivo već nakon 10 minuta. Isto vrijedi i za kalcit, koji djelomično reagira tijekom hidratacije te se nalazi u ispitivanim uzorcima i nakon 24 h hidratacije. Difrakcijski maksimumi alita i belita djelomično su preklopljeni u granicama kuta  $2\theta \text{ CuK}\alpha$  30 – 35 °, te nisu posebno označeni.

Kako bi se lakše odredio utjecaj uporabljenog aditiva na tijek hidratacije, na slici 19 prikazani su rezultati difrakcije pripremljenih uzoraka nakon 10 minuta vezanja. Uzorak portland cementa sadrži malu količinu dihidrata, dok uzorak s dodatkom 4 % aditiva sadrži više dihidrata (relativno veći difrakcijski maksimum). Titanil sulfat dodatkom vode hidrolizira pri čemu nastaje titanatni gel, a sulfat - anioni reagiraju s kalcijem iz topljivih/reaktivnih minerala dajući  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , te se na difraktogramu vidi povećani difrakcijski maksimum dihidrata.

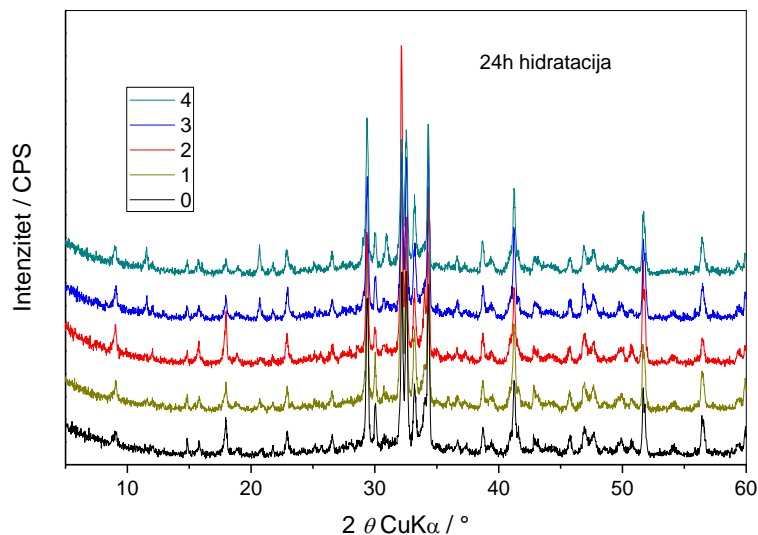
Također, prisutna je velika količina etringita čija je količina definirana količinom topljivih/reaktivnih aluminata (posebice iz  $\text{C}_3\text{A}$ ) koja nam govori koliko će nastati etringita. U difraktogramu PC jaki difrakcijski maksimumi  $\text{C}_3\text{A}$  preklopljeni su s difrakcijskim maksimumima drugih kristaliziranih mineralnih faza. Uzorci praktično ne sadrže hemihidrat. U uzorcima nije prisutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jer alit i belit ne mogu

dovoljno reagirati tijekom 10 minuta da bi nastao kalcijev hidroksid (u količini dovoljnoj za detekciju rendgenskom difrakcijom). Iako je dodani aditiv ubrzivač, on ne ubrzava reakciju tih silikatnih faza da bi značajno promijenio tijekom hidratacije u prvih 10 minuta. Dodatkom vode u portland cement sve se reakcije odvijaju na očekivan način, ali dodatkom aditiva povećava se količina topljivih sulfata što rezultira nastankom kalcij - sulfat dihidrata u vrlo kratkom vremenu. Aktivnost aditiva titanil sulfata može se uočiti već nakon 10 minuta (Slika 22).



**Slika 22.** Utjecaj aditiva na ranu hidrataciju portland cementa

U uzorcima čija je hidratacija prekinuta nakon 24 sata (Slika 21) možemo vidjeti prisutnost etringitne faze u oba uzorka. U portland cementu nakon 24 sata količina dihidrata se smanjuje ili je nema, dok je kod portland cementa s 4 % aditiva on prisutan. Možemo reći da dihidrat nakon 24 sata u portland cementu reagira, dok dodatkom aditiva ostaje puno dihidrata (Slika 23). Kalcijev hidroksid prisutan je u velikim količinama kod portland cementa (24 h hidratacije), zbog velike reaktivnosti alitne faze, čijom hidratacijom i nastaje. Dodatkom aditiva također je prisutan kalcijev hidroksid, ali u manjim količinama jer može reagirati s titanatnim gelom, što je potrebno dalje istražiti.



**Slika 23.** Utjecaj aditiva na hidrataciju portland cementa (24 h hidratacije)

U uzorcima nije prisutan hemihidrat nakon 24 sata. Alitna i belitna faza su također prisutne i reaktivne, dok su njihovi intenziteti difrakcijskih maksimuma niži. Zbog nižih difrakcijskih maksimuma silikatne faze su reaktivnije, pa se očekuje velika količina kalcijevog hidroksida, međutim njegova količina je vrlo mala. Možemo pretpostaviti da je titanatni gel dovoljno reaktivan da reagira s kalcijem.

Iz svih eksperimentalnih rezultata vidljivo je da većim dodatkom aditiva, već nakon deset minuta hidratacije portland cementa, nastaje sve veća količina gipsa kao posljedica brze hidrolize aditiva i nastanka slobodnih sulfat – aniona koji reagiraju s dostupnim kationima kalcija dajući gips.



### 3. LITERATURA

1. P. K. Mehta, *Concrete Structure, Properties and Materials*, Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
2. V. Ukrainczyk, *Beton: struktura, svojstva i tehnologija*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, ALCOR, Zagreb, 1994 P. W. Blown, C. L. Horner, E. J. Prosen, *Cem. Concr. Res.* , Vol15 (1985), 17-22
3. Hewlett, P. C. , Young, J. F. , *J. Mater. Education*, Vol 9 (1987) 393-435
4. Đureković, A. , *Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton*, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
5. Labudović B. : *Osnove primjene biomase*, Energetika marketing, Zagreb, veljača 2012.
6. Pigeon, M. , Plante, P. , "Study of cement paste microstructure around air voids: Influence and distribution of soluble alkalies ,, *Cem. Concr. Res.* , Vol 20 (1990) 803-814.
7. Đureković, A. , *Cement pastes of low water to solid ratio: An investigation of the porosity characteristics under influence of a superplasticizer and silica fume*, *Cem. Concr. Res.* , Vol 25 (1995), str. 365-375
8. A. Dežić, *Primjena prskanih betona za ojačanje konstrukcije*, Građevinski fakultet, Osijek, 2015.
9. <http://www.gradimo.hr/clanak/primjena-mlaznog-betona-za-zastitu-pokosa/21001> (21. 04. 2016.)
10. T. Matusinović, N. Vrbos and D. Čurlin: *Lithium Salts in Rapid Setting High Alumina Cement Materials*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2795-2800
11. I. R. de Oliveira, A. R. Studart, F. A. O. Valenzuela, V. c. Pandolfelli: *Setting behavior of ultra-low cement tefractory castables in the presence of citrate and polymethactylate salts*, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2225-2235.
12. Ukrainczyk N. , Matusinović T. *Thermal pproperties of hydrating calcium aluminate cement pastes*. *Cement and Concrete Research* 2010;40(1):128-136.
13. Ukrainczyk, Neven, Vrbos, Nevenka; Koenders, Eduardus A. B. *Reuse of woody biomass ash in cementitious materials*, *Chemical and biochemical engeenering quartely* **30** (2016), 2;137-148
14. H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. , Thomas Telford, 1998. , Ch. 7. 1. 2. , str. 188-189.