Samozacjeljivanje betona autogenim i autonomnim postupkom s naglaskom na metodu bakterija

Grubišić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:
University of Split, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy / Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:123:450789

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

FCEAG Repository - Repository of the Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy, University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA ARHITEKTURE I GEODEZIJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Grubišić

Split, 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Ivan Grubišić

Samozacjeljivanje betona autogenim i autonomnim postupkom s naglaskom na metodu bakterija

Diplomski rad

Split, 2020.

Samozacjeljivanje betona autogenim i autonomnim postupkom s naglaskom na metodu bakterija

Sažetak:

U radu je opisana tehnologija samozacjeljivanja pukotina betona. Samozacjeljivanje se može obaviti autogeno ili autonomno, a svaki tip ima nekoliko više ili manje uspješnih metoda koje su navedene i opisane u radu, s tim da je metoda samozacjeljivanja bakterijama opisana opširnije. Većina metoda samozacjeljivanja još uvijek nije dovoljno istražena i potrebno je napraviti veći broj istraživanja da bi mogla ući u širu primjenu. Međutim, tehnologija obećava i očekuje se da će imati pozitivan utjecaj na okoliš, smanjiti troškove održavanja građevine te povećati trajnost konstrukcije regenerirajući nastale pukotine.

Ključne riječi:

Beton, samozacjeljivanje betona, pukotine, bakterije, korozija armature, korozija betona.

Self-healing of concrete by autogenous and autonomous process with emphasis on the bacterial method

Abstract:

In this paper, the concrete crack self-healing technology has been described. Self-healing can be done autogenously or autonomously and each type has few, more or less successful methods, which are mentioned and described in the paper, having in mind that self-healing method by bacteria is described more detailed. Most of the self-healing methods are not investigated enough and it is necessary to do a larger number of investigations, so it could be widely used. However, the technology is promising and it is expected to have a positive influence on the environment, to lower maintenance expenses of the construction and to increase the durability of the construction by regenerating resulting cracks.

Keywords:

Concrete, self-healing concrete, cracks, bacteria, reinforcement corrosion, concrete corrosion.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA, ARHITEKTURE I GEODEZIJE

STUDIJ: **DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ GRAĐEVINARSTVA**

KANDIDAT: Ivan Grubišić

BROJ INDEKSA: 745

KATEDRA: **Katedra za betonske konstrukcije i mostove**

PREDMET: Betonske konstrukcije II

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Tema: Samozacjeljivanje betona autogenim i autonomnim postupkom s naglaskom na metodu bakterija

Opis zadatka: Potrebno je istražiti dostupnu znanstvenu literaturu i napraviti pregledni rad na zadanu temu.

U Splitu, ožujak 2020.

Mentor: Doc. dr. sc. Nikola Grgić

Predsjednik povjerenstva za diplomske ispite: Doc. dr. sc. Ivo Andrić

Komentor: Doc. dr. sc. Goran Baloević

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru Doc. dr. sc. Nikoli Grgiću i komentoru Doc. dr. sc. Goranu Baloeviću na pomoći i savjetima prilikom izrade diplomskog rada, kao i svim profesorima Fakulteta građevinarstva, arhitekture i geodezije na uloženom trudu i podijeljenom znanju tijekom mog školovanja.
Veliko hvala mojim roditeljima, obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja i pisanja rada.

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Općenito o betonu 3
2.1. Povijest betona 3
2.2. Svojstva betona 5
2.2.1. Tlačna čvrstoća betona 6
2.2.2. Vlačna čvrstoća betona 8
2.2.3. Posmična čvrstoća betona 9
2.2.4. Stvarna čvrstoća betona u konstrukciji 9
2.2.5. Deformacije betona 10
2.3. Pukotine u betonu 14
2.3.1. Korozija betona 16
2.3.2. Korozija armature 20
3. Samozacjeljivanje betona 22
3.1. Ekonomska i ekološka komponenta kod samozacjeljivanja betona 23
4. Autogeni samozacjeljujući beton 25
4.1. Uvjeti za pouzdano samozacjeljivanje betona 26
4.2. Vrste autogenih betona 26
4.2.1. Samozacjeljujući beton visokih performansi (HPC) 26
4.2.2. Samozacjeljujući beton s mineralnim dodacima 27
4.2.3. Samozacjeljujući beton s vlaknima (FRCC) 29
4.2.4. Samozacjeljujući asfaltni beton 31
5. Autonomni samozacjeljujući beton 33
5.1. Vaskularna metoda 33
5.2. Metoda mikrokapsule 35
5.3. Metode elektrodepozicije 38
5.4. Shape memory alloy (SMA) metoda 39
5.5. Metoda samozacjeljivanja bazirana na metodi inducirane energije/metoda mikrovalova 41
6. Metode ispitivanja samozacjeljivanja 44
6.1. Mjerenja dinamičkog modula 45
6.2. Ispitivanje jednoosne vlačne čvrstoće 47
6.3. Test vodopropusnosti 48
6.4. Mikroskopska opažanja i analize 49
7. Metoda liječenja bakterijama 51

7.1. Uvod u samozacjeljivanje betona s bakterijama 51
7.2. Mehanizam samozacjeljivanja betona s bakterijama 52
7.2.1. Izbor prikladnih vrsta bakterija 55
7.3. Proces enkapsulacije 56
7.4. Eksperimentalni dokaz za samozacjeljivanje bakterijama u betonu 57
7.5. Primjena tehnologije, prednosti i nedostatci 60
7.6. Zaključak i buduća perspektiva metode 61
8. Generalni zaključak 63
9. Literatura 64

1. Uvod

Beton je građevinski materijal koji se danas najčešće upotrebljava, a posebno je široko rasprostranjena primjena armiranog betona. U odnosu na druge materijale, armirani beton ima određene prednosti (nezapaljivost, trajnost, relativno mali troškovi održavanja, mogućnost izrade raznovrsnih oblika), ali postoje i određena svojstva koja se mogu klasificirati kao nedostatci (velika vlastita težina, niska vlačna čvrstoća, poroznost, osjetljivost na mraz, velika provodljivost topline i zvuka itd.) [1].

Situacija je takva da javnost očekuje da izvedene građevine traju "zauvijek", iako je očekivani životni vijek 50 godina kod većine stambenih i poslovnih zgrada te 100 godina za mostove. U praksi se životni vijek građevine znatno produljuje kvalitetnim upravljanjem i održavanjem. Cilj znanstvenika i inženjera je izvesti što trajnije konstrukcije, uz što manju ljudsku intervenciju prilikom održavanja, što će posljedično smanjiti i ukupnu cijenu građevine. Procjena je da u Europi 50% budžeta namijenjenog za izvedbu neke konstrukcije otpada na obnovu ili popravak nekog njezinog dijela [2]. U prilog tome govori podatak da u Sjedinjenim Američkim Državama cijena održavanja i popravka mosta doseže i 5.2 bilijuna američkih dolara [3]. Dakle, izdatci za održavanje su znatni i svako smanjenje troška je korisno.

Važan aspekt u današnjoj gradnji je očuvanje okoliša. Sve češće se susrećemo s pojmom zelene gradnje i to je faktor koji je danas kod proizvodnje materijala, projektiranja konstrukcije te njenog izvođenja i održavanja postao nezaobilazan. Procjene su da oko 7% ukupnog ugljičnog dioksida ispuštenog u atmosferu otpada na proizvodnju cementa [4], a čak do 50% otpada na građevinsku industriju općenito [3], što ima značajan utjecaj na globalno zagrijavanje. Po pitanju zelene gradnje, brojni materijali se spominju kao alternativa ili dodatak već etabliranim materijalima (celuloza, balirana slama, sabijena zemlja, blokovi konoplje, bambus, reciklirana plastika itd.) [4] i neupitno je da će, razvojem znanja i tehnologije, neki od njih i biti implementirani kao građevinski materijal, samostalno, ili kao dodatak nekom drugom materijalu, pri čemu su se neki od njih već probili na tržište i ušli u uporabu. Sigurno da će njihovo korištenje imati pozitivan utjecaj na okoliš u smislu manjeg zagađenja, odnosno manje razine CO_2. Put ka smanjenju emitiranja CO_2 je i korištenje posebnih vrsta bakterija za zacjeljivanje nastalih pukotina u betonu, o kojima će biti riječi u ovom radu.

Prilikom planiranja konstrukcije treba težiti stabilnoj, funkcionalnoj te estetski i ekonomski prihvatljivoj građevini. Za očekivati je da će tijekom eksploatacije izvedene konstrukcije nastati pukotine (nerijetko i tijekom faze izvedbe). Većina tih pukotina će biti

lokalizirana i neće ugroziti ni funkcionalnost ni stabilnost građevine, premda mogu narušiti estetiku. Međutim, širenjem pukotina, moguća je ugroza stabilnosti i funkcionalnosti građevine. Prema tome, trebali bismo težiti minimalizaciji prisutnosti pukotina te njihovoj pravilnoj i prihvatljivoj sanaciji.

U ovom preglednom radu bit će obrađen "self-healing" betona, pojam koji podrazumijeva da beton "samostalno" regenerira pukotine bez ljudske intervencije u fazi eksploatacije. Bit će navedene i ukratko opisane pojedine autogene i autonomne metode, a opširnije će biti opisana autonomna metoda liječenja pogodnim vrstama bakterija.

2. Općenito o betonu

2.1. Povijest betona

Tijekom povijesti, ljudi su koristili razne materijale za izvedbu konstrukcija, poput drva, čelika ili kamena. Beton, kao građevinski materijal je relativno nov, a šira uporaba betonskih konstrukcija počinje u drugoj polovici 19. stoljeća. U uporabi su brojne vrste betona raznih receptura i svojstava, a građevinska industrija je bez betona teško zamisliva zbog njegove široke primjene (zgrade, mostovi, industrijske hale, kesoni itd.). Teško je precizno odrediti vrijeme nastanka betona zbog različitih interpretacija samog pojma betona. Drevni narodi su koristili sirove cemente koje bi dobili drobljenjem i paljenjem vapnenca i gipsa te bi uz dodatak vode i pijeska dobili mort koji su koristili za spajanje kamenih elemenata [1, 5].

Prve betonske konstrukcije datiraju još iz 6500 g. pr. Kr. od strane Nabatejaca i Beduina na području današnje južne Sirije i sjevernog Jordana. Oni su uspjeli izvesti betonski pod, betonske nastambe te tajne podzemne cisterne u kojima su skladištili vodu, esencijalnu za život u pustinjskim područjima [6]. Primjer ostataka nabatejske nastambe se može vidjeti na *Slika 1*.

Slika 1. Ostaci nabatejske nastambe [7]

Egipatske piramide vuku brojna pitanja o svom nastanku i još uvijek nije riješeno pitanje o tehnologiji izvođenja, a još se uvijek niti ne može sigurno tvrditi jesu li za gradnju korišteni vapnenački blokovi ili betonski blokovi. Veći broj arheologa je sklon vjerovanju kako su ipak korišteni vapnenački blokovi doneseni iz obližnjeg kamenoloma. Da bi povezali blokove,

koristili su mort dobiven miješanjem slame i blata koji je sadržavao gips, glinu i zdrobljeni vapnenac [8]. Za Veliku piramidu u Gizi (*Slika 2.*) iskorišteno je otprilike 500 000 tona morta [6]. Sličnu logiku su imali i Kinezi u gradnji Kineskog zida (*Slika 3.*), ali glavni sastojak njihovog morta je bila ljepljiva riža [5].

Slika 2. Velika piramida u Gizi [9]

Slika 3. Kineski zid [10]

Rimljani su počeli koristiti vulkanski pepeo kako bi zgusnuli mješavinu sušenog vapnenca, kamena, pijeska i vode i to im je omogućilo gradnju raznih konstrukcija, poput rampi ili cesta za povezivanje Carstva [8]. Izlijevanjem ove smjese u kalupe počeli su graditi kupole, svodove, lukove akvadukata i kupaonice [6]. Brojne rimske građevine su preživjele utjecaje prirode i čovjeka te su i danas postojane, a neke su još uvijek u uporabi, poput Dioklecijanovog vodovoda i Pantheona (*Slika 4.*).

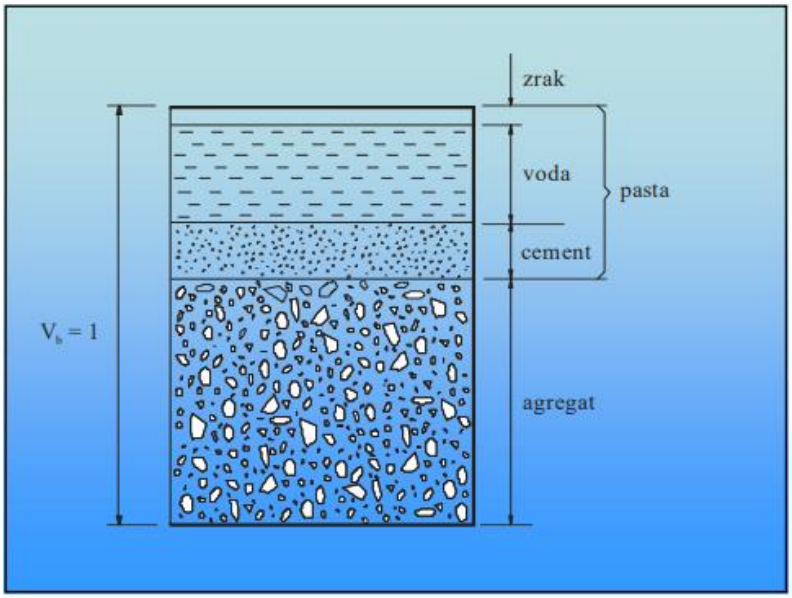
Slika 4. Rimski Pantheon [11]

1824. godine, Joseph Aspdin je izumio portland cement spaljivanjem sitno mljevene krede i gline sve dok nije uklonjen ugljični monoksid (CO). Međutim, nije bio dovoljno pečen,

tako da je tek 1845. Isaac Johnson napravio portland cement s danas poznatim svojstvima [1]. U narednim godinama su provedena brojna istraživanja o svojstvima betona, njegovim karakteristikama i ponašanju. Objavljeni su brojni znanstveni radovi i provedeni su različiti pokusi. Otkriveno je da beton ima malu vlačnu čvrstoću i da se sprezanjem s čelikom može dobiti armirani beton i na takav način riješiti problem s malom vlačnom čvrstoćom. Otkriven je i sustav prednaprezanja betona, pri čemu se djelomično ili potpuno mogu eliminirati vlačna naprezanja. Bez obzira na sve, brojni pojmovi još nisu dovoljno dobro razjašnjeni, poput skupljanja i puzanja. Jasno je da još uvijek ima mjesta za napredak te da su armirani i prednapeti beton još uvijek u fazi intenzivnog razvoja.

2.2. Svojstva betona

Beton se može definirati kao umjetni kamen te kao i svaki kamen ima visoku tlačnu čvrstoću, ali malu vlačnu čvrstoću. Dobiva se kao smjesa agregata (70-80% volumena), veziva (najčešće cement, 10-15% volumena), vode (10-15% volumena) i zraka (2-5% volumena), što se može vidjeti na *Slika 5*. Osim osnovnih sastojaka, mogu se dodavati aditivi za poboljšanje svojstava betona, smanjenje potrebne količine vode za pripremu smjese i slično (plastifikatori, superplastifikatori, aeranti itd.) te inertna punila (silikatna prašina, leteći pepeo itd.).



Slika 5. Volumni udio pojedinih sastojaka u ukupnom volumenu betona [12]

Gustoća običnog betona varira ovisno o agregatu i kreće se u vrijednostima između 1900-2700 kg/m^3. Praktično se najčešće uzima ρ_c = 2400 kg/m^3 za obični te za armirani beton

ρ_{rc} = 2500 kg/m^3. Po svojoj prirodi beton je nehomogen materijal, međutim, gledajući makro razinu, beton možemo smatrati homogenim i izotropnim materijalom. Nemoguće je pronaći dva apsolutno ista betona i upravo iz tog razloga je teško očekivati da će se dobiti isti rezultat za dva različita uzorka betona uzeta iz iste smjese. Beton je i porozan materijal i kroz svoju površinu može propuštati plinove, tekućine ili čvrste tvari. Prilikom ugradnje betona potrebna je veća količina vode nego za hidrataciju cementa. Dio te vode ostaje kao kemijski vezana voda, dio ostaje trajno zarobljen u betonu, a dio ishlapi i stvara pore i šupljine u materijalu. Količina pora i šupljina može značajno utjecati na svojstva materijala te je ponekad potrebna njihova veća količina, ovisno o traženim svojstvima. Glavne mehaničke karakteristike betona su tlačna, vlačna i posmična čvrstoća te deformabilnost. Brojni čimbenici utječu na navedene karakteristike, a najvažniji su [1]:

- kakvoća cementa,
- kakvoća i granulometrijski sastav ispune,
- vodocementni faktor,
- konstrukcija smjese betona,
- prirodne primjese u ispuni i vodi,
- način pripreme i ugradnja betona u konstrukciji i
- njega betona.

2.2.1. Tlačna čvrstoća betona

Tlačna čvrstoća betona je sposobnost betona da se odupre djelovanju tlačne sile [1], odnosno, može se reći da je tlačna čvrstoća sposobnost materijala da na svojoj površini izdrži djelovanje tlačne sile, a da se pri tom ne pojave pukotine ili prekomjerne deformacije. Formulom se može definirati na sljedeći način [13]:

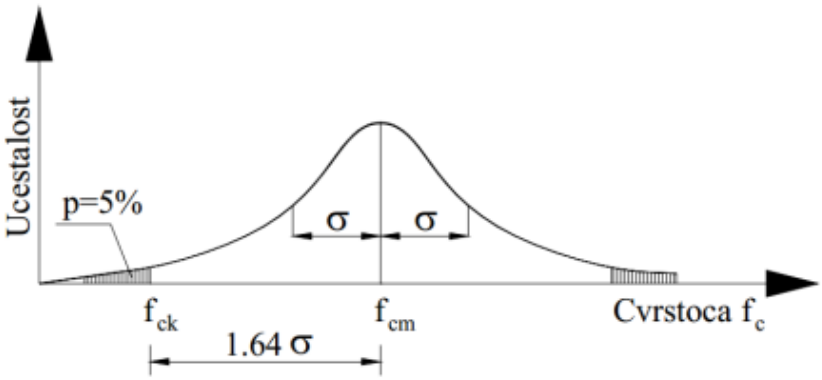
$$Tlačna\ čvrstoća = \frac{Opterećenje}{Površina\ poprečnog\ presjeka}\,[Mpa]$$

Tlačna čvrstoća betona se može ispitivati na uzorku kocke dimenzija 15x15x15 cm ili na uzorku valjka baze promjera 15 cm i visine 30 cm i to tako da se uzmu uzorci svježeg betona i 28 dana se čuvaju na temperaturi od 20 +/- 3°C i vlažnosti minimalno 95%. Nakon toga se uzorci vade i vrši se ispitivanje na preši (*Slika 6.*) i to tako da se opterećenje postepeno povećava za 140 kg/cm^2 po minuti sve dok uzorak ne pukne. Opterećenje pod kojim je uzorak pukao,

podijeljen s površinom poprečnog presjeka ispitanog elementa će biti njegova tlačna čvrstoća [1, 13].

Slika 6. Tlačna preša [99]

Projektom propisana tlačna čvrstoća se naziva karakteristična tlačna čvrstoća. Prema Eurocode-u, za semiprobabilistički postupak, zahtijeva se da barem 95% ispitanih rezultata ima traženu vrijednost tlačne čvrstoće, a samo 5% rezultata može biti ispod tražene vrijednosti (5% fraktil, *Slika 7.*).



Slika 7. Gaussova krivulja raspodjele ispitivanja vrijednosti tlačne čvrstoće [1]

U *Tablica 1*. dane su vrijednosti razreda tlačne čvrstoće betona.

Razredi tlačne čvrstoće betona										Analitički izraz
Oznaka razreda	C 12/15	C 16/20	C 20/25	C 25/30	C 30/37	C 35/45	C 40/50	C 45/55	C 50/60	
f_{ck} [MPa]	12	16	20	25	30	35	40	45	50	
$f_{ck,cub}$ [MPa]	15	20	25	30	37	45	50	55	60	
f_{cm} [MPa]	20	24	28	33	38	43	48	53	58	$f_{cm} = f_{ck} + 8$ [MPa]
f_{ctm} [MPa]	1.6	1.9	2.2	2.6	2.9	3.2	3.5	3.8	4.1	$f_{ctm} = 0.3 \cdot f_{ck}^{(2/3)}$
$f_{ctk,0.05}$ [MPa]	1.1	1.3	1.5	1.8	2.0	2.2	2.5	2.7	2.9	$f_{ctk,0.05} = 0.7 \cdot f_{ctm}$
$f_{ctk,0.95}$ [MPa]	2.0	2.5	2.9	3.3	3.8	4.2	4.6	4.9	5.3	$f_{ctk,0.95} = 1.3 \cdot f_{ctm}$
E_{cm} [GPa]	27	29	30	31	33	34	35	36	37	$E_{cm} = 22[f_{cm}/10]^{0.3}$

Tablica 1. Razredi tlačne čvrstoće betona [1]

2.2.2. Vlačna čvrstoća betona

Vlačna čvrstoća betona, kao što je već spomenuto, znatno je manja od tlačne čvrstoće i varira obzirom na način ugradnje betona. Može se definirati kao sposobnost betona da se odupre djelovanju vlačne sile. Tri najčešće metode ispitivanja vlačne čvrstoće su (*Slika 8.*): direktni vlak (f_t), vlačna čvrstoća cijepanjem (Brazilska metoda, f_s) i vlačna čvrstoća savijanjem ili modul sloma (f_b). Vlačna čvrstoća se kreće u sljedećim granicama [14]:

$$f_t = (\frac{1}{12} - \frac{1}{14})f_c$$

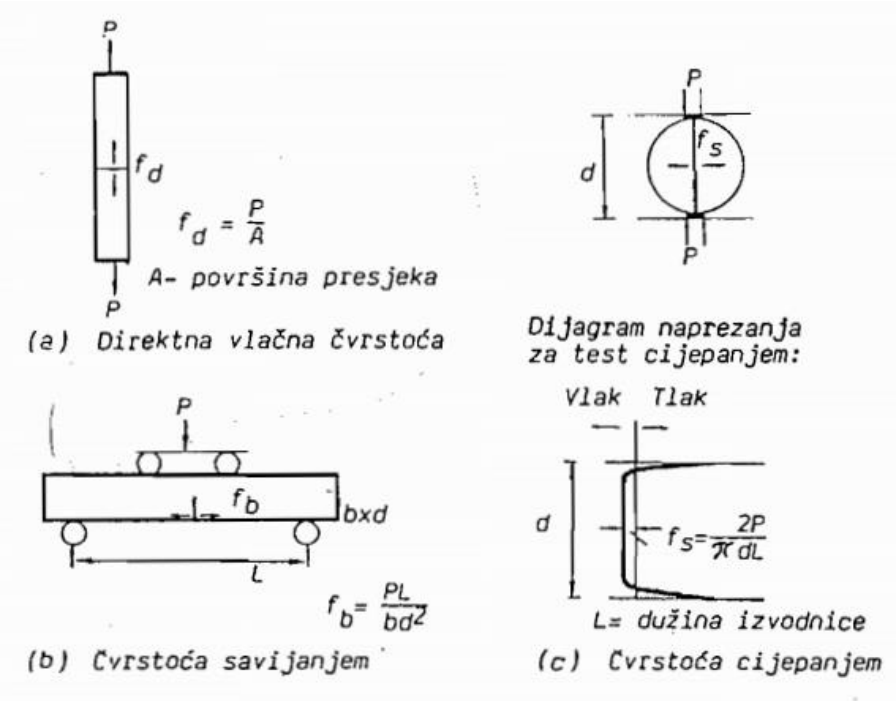
$$f_b = (\frac{1}{4.5} - \frac{1}{9})f_c$$

$$f_s = (\frac{1}{7} - \frac{1}{12})f_c$$

$f_c - čvrstoća\ na\ tlak$

$f_b - čvrstoća\ na\ savijanje$

$f_t - čvrstoća\ na\ vlak$



Slika 8. Sheme testiranja vlačne čvrstoće [14]

2.2.3. Posmična čvrstoća betona

Posmična čvrstoća je sposobnost materijala da se odupre djelovanju posmika. Posmik se uglavnom javlja u kombinaciji s normalnim naprezanjima, a vrijednost posmične čvrstoće je negdje između vrijednosti tlačne i vlačne čvrstoće [1].

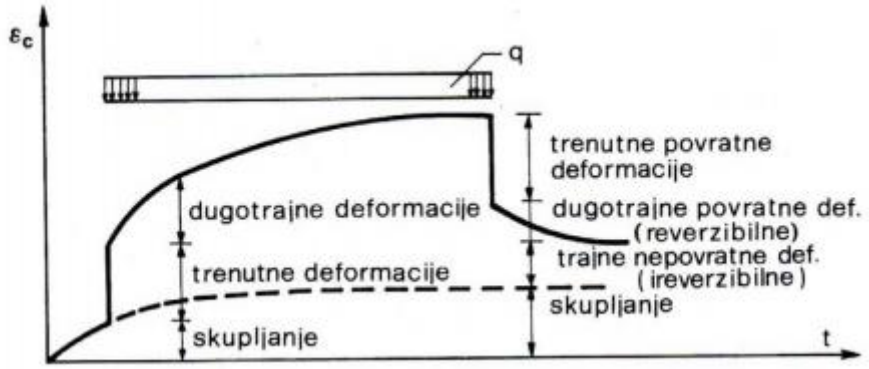
2.2.4. Stvarna čvrstoća betona u konstrukciji

Čvrstoće betona u konstrukciji se razlikuju od vrijednosti dobivenih ispitivanjem uzoraka u laboratoriju. Razni čimbenici utječu na variranje vrijednosti čvrstoće, poput recepture betona, kvalitete sastojaka smjese, transporta, ugradbe, njege, atmosferskih prilika i slično. Ispitivanjima je pokazano da uzorci betona u konstrukciji nakon 3 mjeseca pokazuju i do 16%, a nakon 6 mjeseci i 27% manju čvrstoću od uzorka dobivenih u laboratoriju [1]. Prema tome, nije preporučljivo koristiti vrijednosti karakteristične čvrstoće, već se uzimaju vrijednosti računske čvrstoće materijala, umanjene za koeficijent materijala kako propisuje Eurocode, pri čemu se prilikom projektiranja nalazimo na strani sigurnosti.

2.2.5. Deformacije betona

Razlikuju se dvije vrste deformacija betona (*Slika 9.*) [1]:

- Volumenska deformacija – nastaje zbog svojstava betona te nije uzrokovana vanjskim opterećenjem.
- Deformacija od opterećenja – uzrokovana zbog djelovanja opterećenja, bilo kratkotrajnog, dugotrajnog ili ponavljajućeg.



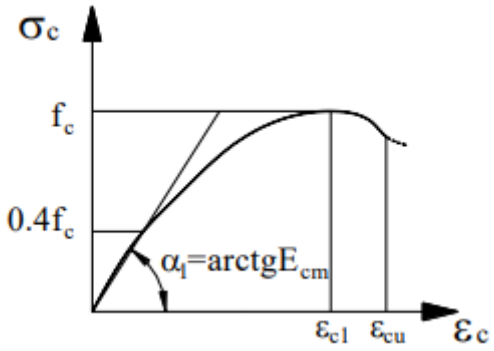
Slika 9. Razvoj deformacija betona s vremenom uz konstantno opterećenje i rasterećenje [15]

2.2.5.1. Elastične deformacije

Beton je nelinearan materijal, ali do vrijednosti od 0.4 f_{cm} ponaša se kvazilinearno i u proračunu konstrukcije se može koristiti konstantni modul elastičnosti u cijelom području naprezanja koja odgovaraju naprezanjima u eksploataciji. Može se usvojiti srednja vrijednost modula elastičnosti iz *Tablica 1.* ili se može izračunati iz izraza:

$$E_{cm} = 22 \cdot [f_{cm}/10]^{0.3}$$

Nakon dostizanja vrijednosti od 0.4 f_{cm}, beton se ponaša izrazito nelinearno te kod deformacije malo veće od 2‰ dostiže maksimalnu čvrstoću, a slom nastupa kod deformacije od 3.5‰. Kod jednoosnog opterećenja, prisutna je i poprečna deformacija, stoga se može definirati i Poissonov koeficijent – bezdimenzionalna veličina koja predstavlja odnos poprečne i uzdužne deformacije. Varira tijekom vremena te za mlade betone iznosi oko 0.3, dok za očvrsnule betone iznosi oko 0.2, ukoliko nema pukotina. Ako se pojave pukotine, vrijednost pada. Praktično se može usvojiti vrijednost 0.15-0.2 [1]. Na *Slika 10.* se može vidjeti σ-ε dijagram betona.



Slika 10. σ-ε dijagram betona [15]

2.2.5.2. Deformacije od temperature

Deformacije u betonu nastaju i zbog promjene temperature u okolišu. Deformaciju nastalu utjecajem temperature se može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L} = \alpha_{t,c} \cdot \Delta t \; ; \; \Delta L = \alpha_{t,c} \cdot \Delta t \cdot L$$

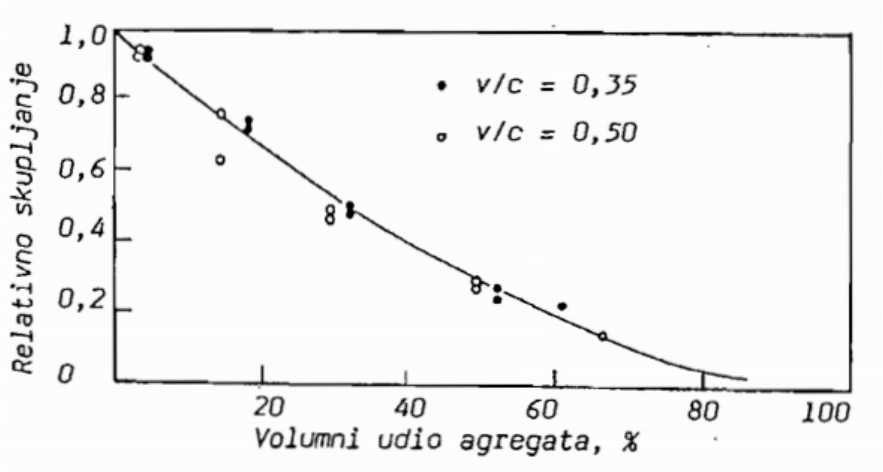
Koeficijent linearnog rastezanja iznosi $\alpha_{t,c} = 1.0 \cdot e^{-5} 1/K$, što je vrijednost slična vrijednosti koeficijenta linearnog rastezanja čelika i to je bitno za zajednički rad betona i čelika u armiranobetonskim konstrukcijama [1].

2.2.5.3. Skupljanje i puzanje betona

Skupljanje betona je volumenska deformacija betona koja podrazumijeva smanjivanje volumena betona tijekom njegova očvršćivanja. Proces skupljanja još uvijek nije dobro objašnjen, ali se pretpostavlja kako više čimbenika ima utjecaj na proces, poput hidratacije cementa, dimenzija elementa, vrste cementa, vlažnosti sredine itd. Međutim, smatra se kako najveći utjecaj imaju agregat (sprečava skupljanje) te vodocementni faktor [1]. Skupljanje betona se može izračunati iz veličine skupljanja cementne paste iz izraza:

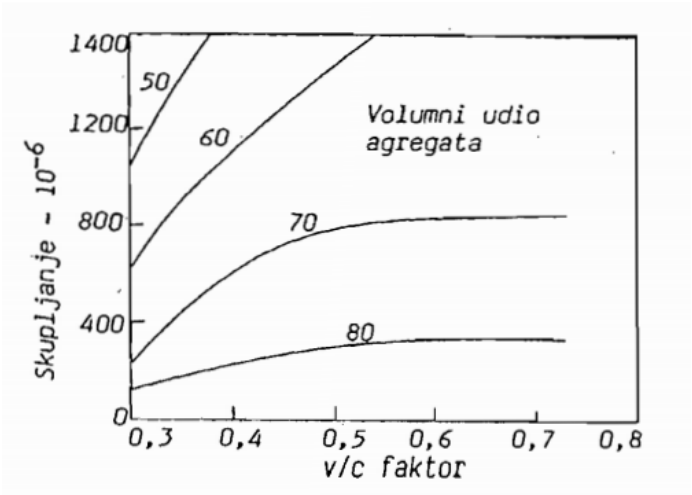
$$S_b = S_{cp} \cdot (1 - g)^n$$

pri čemu je “g“ volumni udio agregata, a “n“ eksponent ovisan o modulu elastičnosti agregata i Poissonovom koeficijentu (*Slika 11.*) [14].



Slika 11. Utjecaj udjela agregata u volumenu betona na skupljanje [14]

Što se tiče vodocementnog faktora, ukoliko je on veći, odnosno, ako je veći volumen vode u betonu, skupljanje će također biti veće (*Slika 12.*).



Slika 12. Utjecaj v/c faktora i agregata na skupljanje betona [14]

Skupljanje je intenzivnije u okolišu s malom vlažnošću. U izrazito suhoj sredini, vrijednost skupljanja može dosegnuti i 0.6‰. Međutim, ako se uzorci betona nađu u okolišu sa 100% vlažnošću, tada dolazi do pojave bubrenja betona. Vrijednost bubrenja je 7 puta manja od vrijednosti skupljanja.

Skupljanje je generalno štetan proces u konstrukciji i ono se ne može spriječiti, već se samo može ublažiti kvalitetnom recepturom betona i kvalitetnom kontinuiranom njegom nakon ugradnje. Kod skupljanja betona se javljaju inicijalne pukotine koje se mogu proširiti pod opterećenjem [1].

2.2.5.4. Puzanje betona

Puzanje betona je povećavanje deformacija betona bez povećanja opterećenja. Do danas ova pojava nije potpuno razjašnjena, ali se vjeruje kako se puzanje događa zbog zarobljene vode i zraka u cementnoj pasti. Puzanje generalno nije negativna pojava jer uzrokuje preraspodjelu naprezanja u presjeku, ali može biti štetno u smislu povećanja progiba u armiranobetonskim konstrukcijama ili smanjenja sile kod prenaprezanja. Na puzanje utječe više faktora:

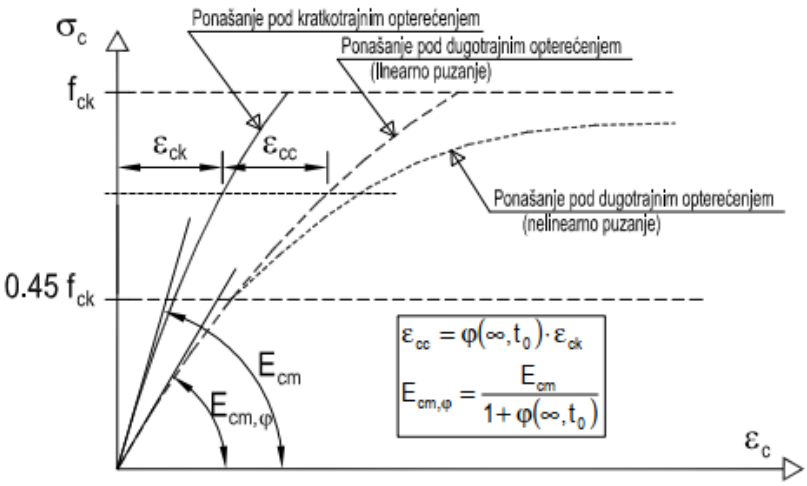
- starost betona u trenutku nanošenja opterećenja,
- vrsta i količina cementa,
- granulometrijski sastav agregata,
- trajanje opterećenja,
- vodocementni faktor,
- dimenzije elementa,
- armatura i
- atmosferska sredina.

Proračun puzanja se provodi po linearnoj teoriji puzanja prema izrazu:

$$\varepsilon_{cc}(\infty, t_0) = \varphi(\infty, t_0) \cdot (\frac{\sigma_c}{E_c})$$

$\varphi(\infty, t_0) - konačni\ koeficijent\ puzanja\ za\ beton\ opterećen\ u\ trenutku\ t_0$

Ako tlačno naprezanje betona starosti t_0 premaši vrijednost od $0.45 \cdot f_{ck}(t_0)$ tada se radi proračun prema nelinearnoj teoriji puzanja (*Slika 13.*) [1].



Slika 13. Dijagram σ-ε za kratkotrajno i dugotrajno opterećenje (puzanje) [1]

2.3. Pukotine u betonu

Pukotine u betonu se gotovo nikako ne mogu izbjeći i tu činjenicu treba prihvatiti. Međutim, nastale pukotine mogu stvoriti dojam o nekvalitetno obavljenom poslu te dovesti do sumnje u sigurnost i uporabljivost konstrukcije. Pukotine mogu biti male širine, koncentrirane na jednom mjestu i pri tome bezopasne, dok s druge strane puknuće može biti znatno veće i čak ugroziti sigurnost konstrukcije. Otvaranjem pukotina se olakšavaju korozivni procesi na armaturi, budući da je na takav način omogućen prodor kisika i vlage u konstrukciju. Propadanjem armature, ako konstrukcija gubi svoju vlačnu otpornost, postepeno može doći do sloma konstrukcije.

Pukotine se mogu podijeliti na dvije glavne kategorije [16]:

- pukotine koje nastaju prije i za vrijeme očvršćivanja i
- pukotine koje nastaju nakon očvršćivanja.

Pukotine u svježem betonu nastaju zbog [17]:

- plastičnog slijeganja i
- plastičnog stezanja.

Uzroci nastajanja pukotina u stvrdnutom betonu su sljedeći [17]:

- stezanje radi sušenja,
- temperaturna napetost,
- kemijske reakcije,
- izloženost vremenu,
- korozija armature,
- slaba izvedba,
- preopterećenje tijekom gradnje,
- nedostatci u projektu i slabije izvedeni detalji i
- vanjsko preopterećenje.

U većini slučajeva se pukotine mogu identificirati, a uzrok pucanja ustanoviti. Opsežno provedena anketa daje sljedeće rezultate uzroka nastajanja pukotina [16]:

- izgradnja i nadzor problema – 36%
- nedostatci dizajna – 27%
- radni uvjeti (temperatura, vlaga…) – 21%
- kvaliteta materijala – 17%.

Slika 14. Prikaz pukotine u betonu [19]

O pukotinama treba voditi računa kroz fazu projektiranja (razmisliti kako projektirati konstrukciju da se smanji vjerojatnost nastanka pukotine, računski provjeriti zadovoljivost pukotina te ostaviti mogućnost pristupa za sanaciju pukotina tijekom eksploatacije objekta), fazu izvođenja (konstrukciju izvoditi pravilno, prema projektu i zahtjevima struke te paziti na izvođenju detalja) i na kraju kroz održavanje (obavljati redovite preglede konstrukcije i sanirati eventualne štete). Uočene pukotine je potrebno pregledati, utvrditi razlog nastanka, procijeniti kakav rizik imaju na stabilnost i uporabljivost konstrukcije i sanirati ih. Iako ih je gotovo nemoguće izbjeći, treba spriječiti njihovo širenje. Primjer pukotine u betonu se može vidjeti na *Slika 14*. U nastavku ovog rada će biti obrađeni autogeni i autonomni načini regeneracije pukotina.

2.3.1. Korozija betona

Korozija betona se može odvijati samo ako su ispunjeni osnovni uvjeti:

- prisustvo vode ili vlage i
- prisustvo tvari otopljenih u vodi, koje kemijski reagiraju s betonom.

Stvaranjem pukotina u betonu, stvaraju se i uvjeti za ispunjenje navedenih osnovnih uvjeta za odvijanje procesa korozije. Treba imati na umu da beton mogu oštetiti sve kiseline i soli nastale kemijskom reakcijom slabe lužine i jake kiseline te imaju kiseli karakter. Beton je lužnat materijal (pH >12), stoga lužine neće oštetiti beton. Tijekom životnog vijeka, beton će doći u kontakt s nekom vrstom vode (morska, otpadna, podzemna, izvorska, jezerska itd.) U pravilu, gotovo sve otpadne vode i morske vode sadrže agresivne tvari koje kemijski reagiraju s betonom, dok podzemne, izvorske, jezerske, riječne i oborinske vode mogu sadržavati agresivne tvari čak i dok su prirodno čiste. Shodno tome, svaku vodu koja dolazi u kontakt s betonom treba kemijski ispitati i utvrditi stupanj agresivnosti. Ovisno o vrsti agresivnih tvari otopljenih u vodi, razlikuje se više vrsta korozije [108].

2.3.1.1. Općekiselinska korozija

Do općekiselinske korozije dolazi kada lužnate tvari iz betona reagiraju s nekom anorganskom ili organskom kiselinom, pri čemu nastaju soli i voda. Reakcija se može prikazati sljedećom jednadžbom:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

Ukoliko voda oplakuje beton, odnijet će $CaSO_4$ koji je u otopljenom stanju. U prvoj fazi dolazi do proširenja pora u betonu, a nakon toga kiselina napada cementne hidrate pa dolazi do frontalnog kemijskog razaranja betona [108].

2.3.1.2. Karbonatna korozija

Ova vrsta korozije nastaje u prirodi i razlikuju se dva slučaja. Kišnica uvijek sadrži CO_2 otopljen u obliku ugljične kiseline:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

U prvom slučaju takva voda dolazi u dodir s betonom pri čemu nastaje sljedeća reakcija:

$$Ca(OH)_2 + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O$$

$Ca(HCO_3)_2$ postoji samo u otopini i voda ga odnosi kada oplakuje beton. Ukoliko se otopina procjeđuje kroz beton i izbije na suhu površinu betona, dolazi do sljedeće reakcije:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Ova pojava se naziva *izluživanje vapna*. Nastali kalcijev karbonat stvara bijele nakupine na površini betona, a u obje varijante reakcije, voda iznosi vapno iz betona. Nakon što se izluži većina vapna, ugljična kiselina reagira s cementnim hidratima. Nastali $Ca(HCO_3)_2$ odnosi voda ili se izlužuje na površinu betona u obliku bijelih nakupina. Na kraju od cementnog kamena ostaje samo netopivi $2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

U drugom slučaju beton oplakuje voda koja potječe iz terena karbonatnog porijekla. Tada će kišnica iz ugljične kiseline reagirati najprije s karbonatima iz terena:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Kada voda oplakuje beton, dolazi do sljedeće reakcije:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Nastali kalcijev karbonat kristalizira u porama betona, postupno ih ispunjava i smanjuje se propusnost betona.

Ova dva slučaja se nikada ne događaju odvojeno, tj. obje reakcije se vrše istodobno jer voda u prirodi sadrži CO_2 u obliku ugljične kiseline i istodobno $Ca(HCO_3)_2$ .Ukoliko se obje reakcije vrše u jednakoj mjeri, iz betona se izlužuje onoliko kalcijevog karbonata koliko ga voda unosi u pore gdje kristalizira. Tada se kaže da su u vodi CO_2 i HCO_3 u ravnoteži. Ako u vodi prevladava HCO_3, obje reakcije prestaju kada se popune veće kapilarne pore i šupljine u betonu. Ako u vodi prevladava CO_2 nastaje kemijsko razaranje betona [108].

2.3.1.3. Korozija izluživanja

U čistoj vodi je moguće otopiti 1.3 – 1.9 g/dm^3 CaO u obliku $Ca(OH)_2$, ovisno o kristalnoj strukturi CaO. Ako voda već sadrži H_2CO_3 i $Ca(HCO_3)_2$, granična koncentracija $Ca(OH)_2$ će tada biti manja. Kada takva voda oplakuje beton ili penetrira kroz pore pod tlakom, odnosi sa sobom $Ca(OH)_2$ ili ga izlužuje na površini betona. Ovakav oblik korozije predstavlja koroziju izluživanja.

Korozija izluživanja i karbonatna korozija betona se u prirodi vrše istodobno. Analizom vode koja napušta beton ili analizom svježe nakupine na površini betona je moguće utvrditi u kojoj mjeri nastaje jedna vrsta korozije, a u kojoj druga. Nakupina $CaCO_3$ uglavnom predstavlja karbonatnu koroziju, dok $Ca(OH)_2$ predstavlja koroziju izluživanja [108].

2.3.1.4. Sulfatna korozija

Nakon ulaska sulfatnih soli u pore betona dolazi do reakcije s cementnim hidratima, pri čemu vežu vodi u povećavaju svoj volumen. Ovim postupkom nastaje kristalizacijski pritisak u porama i dolazi do mehaničkog razaranja betona.

Često sulfatnu koroziju izaziva magnezijev sulfat. Pri ovakvom obliku sulfatne korozije moguće su dvije reakcije. U prvoj reakciji sudjeluje hidroaluminat iz cementnog kamena, uz prisutnost vapna:

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O + 2Ca(OH)_2 + 3MgSO_4 + 20H_2O \\ \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + Mg(OH)_2$$

Iz jednadžbe je vidljivo da je nastao etringit koji ima preko tri puta veći volumen od spojeva koji su ušli u proces. Magnezijev hidroksid je slabo topiv u vodi i ostaje u porama. Istodobno se vrši i druga reakcija:

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2$$

U ovom slučaju, kod nastale sadre je povećanje volumena mnogo manje jer se u reakciji vežu samo dvije molekule vode. S obzirom na to da je sadra topiva u vodi, ona se može izlužiti iz betona ili reagirati s hidroaluminatom iz cementnog kamena i stvoriti novi etringit. Jedan dio sadre ostaje u betonu i ne može stvarati etringit [108].

2.3.1.5. Karbonatizacija betona

Vapno koje ostaje u betonu reagira s ugljičnim dioksidom iz okolnog zraka koji ulazi kroz pore betona u obliku CO_2 ili HCO_3. Za oba slučaja, kemijske reakcije su sljedeće:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

Ova pojava se naziva karbonatizacija betona. Zbog drugačije kristalne strukture, novonastali $CaCO_3$ ima manji volumen od $Ca(OH)_2$. Zahvaljujući tome, dolazi do povećanja volumne koncentracije kapilarnih pora u betonu, a kao posljedica toga dolazi do povećanog skupljanja betona. U slučaju uznapredovale karbonatizacije dolazi do stvaranja pukotina i razaranja karbonatiziranog sloja betona [108].

2.3.1.6. Biološka korozija

Beton je lužnat materijal i kao takav je nepogodan za razvijanje života na svojoj površini. Međutim, ako dođe de neutralizacije površine betona, tada se stvaraju uvjeti za razvoj mikroorganizama na površini betona. Neutralizacija podrazumijeva pH<7, a da bi se taj uvjet ispunio, prethodno se mora dogoditi jedna od prethodno opisanih vrsta korozije. Tada se na površini betona nastani vegetacija čije korijenje prodire u proširene pore. Međutim, u mnogim slučajevima vegetacija može usporiti daljnju koroziju betona, budući da na površini betona stvara sloj koji smanjuje brzinu gibanja vode neposredno uz površinu betona i u porama [108].

2.3.1.7. Djelovanje morske vode na beton

Korozija izazvana djelovanjem vode je iznimno složen proces, budući da morska vodi sadrži više vrsta soli. U morskoj vodi prevladava natrijev klorid (NaCl) koji kemijski ne reagira s betonom uronjenim u vodu. Za očekivati bi bilo da morska voda izazove veoma jaku sulfatnu koroziju i razaranje betona. Međutim, zbog djelovanja drugih soli, ovaj oblik korozije biva usporen. Koji oblik korozije će izazvati oštećenja, zavisi o brzini kretanja vode uz beton i u njegovim porama te o utjecaju zraka [108].

2.3.2. Korozija armature

Korozija se javlja najčešće na slobodnim šipkama, prije ugradbe, u kontaktu sa zrakom i vodom. Korozija armature u betonu je općenito elektrokemijski proces, što znači da na površini šipke nastaju anoda i katoda koje zajedno s okolnim betonom čine galvanski članak. Tok elektrona od anode prema katodi i obratno može postojati samo ako su ispunjeni određeni uvjeti:

- postojanje razlike elektrokemijskog potencijala prema betonu, između mjesta potencijalne anode i katode na površini šipke armature,
- dovoljna zasićenost pora u betonskom elektrolitu i
- mogućnost ulaska kisika kroz pore.

Najpovoljniji uvjet za nastanak korozije jest relativna vlažnost zraka u vrijednosti 70-80%. Pri većoj vlažnosti, pore su više ispunjene vodom te je pristup kisiku do šipke otežan. Pri relativnoj vlažnosti zraka od 100% korozija armature nije moguća. U normalnim uvjetima, pH-faktor u betonu je veći od 12, a isto tako i pH-faktor vodene otopine u porama. U tome slučaju je za površinu čelika vezan tanki sloj željeznog oksida koji je nepropustan i predstavlja "pasivnu zaštitu" čelika. Ovakvo stanje je prisutno sve dok je vodena otopina bazična. Zbog promjene vlažnosti okoline, u betonu dolazi do izluživanja vapna. Istodobno se razvija karbonatizacija betona pri čemu se smanjuje pH-faktor betona. Vremenom se pH-faktor betona smanji toliko da vodena otopina u porama postaje elektrolit, pri čemu onda počinje elektrokemijska korozija armature. Orijentacijski se uzima da korozija armature nastaje kada se pH-faktor spusti ispod 8.

U ovakvim uvjetima dolazi do razaranja "pasivne zaštite" na cijeloj površini šipke, pojave galvanske struje i ionizacije atoma željeza na anodi:

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^{-}$$

Slobodni elektroni u porama betona ioniziraju molekule kisika i vode:

$$4e^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^{-}$$

Negativne OH ione privlači pozitivna anoda te se na njoj događa kemijska reakcija:

$$2Fe^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

Nastali željezni hidroksid ima četiri puta veći volumen od Fe i čini hrđu. Hrđa može uzrokovati pojavu pukotine uzduž šipke kristalizacijskim pritiskom te tada ispunjava pukotinu i izbija na površinu betona.

Ako u beton prispiju kloridi pri vrijednosti kvocijenta Cl^-/OH^- >0.6, doći će do proboja pasivne zaštite armature čak ako je pH vrijednost betona >11.5. Klor-ioni razaraju pasivnu zaštitu čime nastaje relativno velika razlika elektrokemijskog potencijala između tog mjesta i ostatka šipke. Na površini proboja pasivne zaštite nastaje mala anoda, a katoda je ostatak šipke gdje je pasivna zaštita još uvijek postojana. Klor-ioni reagiraju na anodi sa željezom i stvaraju $FeCl_3$. Pod utjecajem galvanske struje, željezni klorid prelazi u željezni hidroksid:

$$2FeCl_3 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2 + 6Cl^-$$

Proces se lančano nastavlja jer oslobođeni klor-ioni reagiraju s novim slojem željeza. Nastaje brzo koncentrirano razaranje željeza, a može doći i do progrizanja šipke. Ovo je primjer točkaste korozije i ovakav tip korozije je veoma opasan [108].

3. Samozacjeljivanje betona

Mogućnost samozacjeljivanja betona je poznata već dugi niz godina, ali još uvijek je vrlo rijetko inicirana i slabo istražena. Pregledima je uočeno da se na nekim konstrukcijama mogu vidjeti nakupine bijelog kristalnog materijala, što je znak da je beton sam zabrtvio pukotine određenim kemijskim reakcijama i produktima, najvjerojatnije uz pomoć vode i ugljikovog dioksida iz zraka. Istraživači su utvrdili da se na takvim mjestima u konstrukciji smanjila vodopropusnost, što je dokaz postojanosti procesa. Glavni razlog brtvljenja pukotina je tvorevina kalcijevog karbonata koji je nastao kao rezultat reakcije nehidriranog cementa i ugljikovog dioksida otopljenog u vodi. Postupak regeneracije pukotina može biti koristan kada je iznimno važno da konstrukcija bude vodonepropusna, ali i općenito za produžavanje životnog vijeka bilo koje konstrukcije [18].

Samozacjeljivanje betona je pojam koji je definiran mogućnošću da se pukotine u betonu zacijele bez vanjskih intervencija. Generalno, samozacjeljujući beton se može podijeliti u dvije grupe: autogeni samozacjeljujući beton i autonomni samozacjeljujući beton. Autogeni samozacjeljujući beton je prirodni postupak zatvaranja i ispunjavanja pukotina u betonu, a da je materijal pri tome vlažan. Ovisi o hidrataciji cementa ili nekog drugog veziva i karbonizaciji kalcijevog hidroksida ($CaOH_2$). Autonomni samozacjeljujući beton podrazumijeva da je na njemu potrebno napraviti određene modifikacije kako bi se moglo dobiti pametno i samostalno liječenje, a ovisi o manualnim metodama. *Tablica 2.* i *Tablica 3.* sumiraju obje vrste samozacjeljujućeg betona.

Vrste autogenih samozacjeljujućih betona	**Uvjeti samozacjeljivanja**			**Produkt samozacjeljivanja**	**Rezultat**	**Izvor**
	Širina pukotine	**Uvjeti liječenja**	**Vrijeme liječenja**			
Sustav leteći pepeo-cement	Mikropukotine od skupljanja	Zabrtvljeno	-	Hidratacija letećeg pepela	Izlječenje mikropukotina	20
Konstruirani cementni komponenti (ECC)	Prosječno 60 µm	Ciklusi vlaženja-sušenja	10 dana	CaCO3	Oporavljeno	21
Beton visokih performansi (HPC)	5 - 15 µm	U vodi 20 °C	70 dana	-	Oporavak početne krutosti	22
Beton ojačan vlaknima	< 100 µm	U vodi	28 dana	CaCO3	Popravljeno	23

Tablica 2. Sažetak autogenog samozacjeljujućeg betona (Tablica napravljena po uzoru na [2])

Vrste autonomnih samozacjeljujućih betona	Mod otkazivanja	Uvjeti samozacjeljivanja			Rezultati	Izvor
		Uvjeti liječenja	Vrijeme liječenja	Ostalo		
Metoda mikrokapsule	Pukotina izazvana opterećenjem 220 µm	U zraku	24 sata	MEYCO (ljekovito sredstvo)	Vraća ≥ 50% početne čvrstoće i krutosti	24
Vaskularna metoda	Vraća početnu vršnu čvrstoću; pomak ≥ 0.3 mm	U zraku	24 sata	Ljekovito sredstvo	Stvaranje nove pukotine pod drugim opterećenjem	25
Metoda elektrodepozicije	Pukotina izazvana opterećenjem 0.4-0.6 mm	U otopini	28 - 140 dana	Konstantna električna struja	Zatvorene pukotine betona	26
Metoda bakterija	Slomljeno u dijelove	U vodi iz slavine	8 dana	Alkalno otporne spore koje formiraju bakterije	Talog na površini pukotine	27
SMA metoda	Test statičkog opterećenja	U zraku	-	SMA	Obrnuto izvijanje nakon rasterećenja	28
Metoda inducirane energije/metoda mikrovalova	-	U zraku	-	Konduktivna punila i električna struja	Ispunjene pukotine	3

Tablica 3. Sažetak autonomnog samozacjeljujućeg betona (Tablica napravljena po uzoru na [2])

Osim zatvaranja pukotina, postupak samozacjeljivanja betona je važan i zbog regeneracije mehaničkih svojstava materijala, a to može biti od krucijalne važnosti za nosivost i uporabljivost konstrukcije. Posljednjih godina su istraživači provodili brojna istraživanja u različitim uvjetima kako bi dokazali ovu mogućnost. Tako se može pronaći istraživanje znanstvenika sa Sveučilišta u Nantesu koji su pokazali da materijal obnavlja vlastitu krutost potapanjem u vodu [29]. Znanstvenici sa Sveučilišta u Lyngbyu su uočili povrat savojne čvrstoće kod prethodno napuknute betonske grede, tlačno opterećene na početku životnog vijeka [30]. Razlozi ovakvih rezultata se mogu pronaći u nastavku hidratacije cementa unutar pukotina. Glavni faktor koji utječe na ispunjavanje pukotina jest širina pukotina. Prema tome, treba uzeti u obzir da su navedena istraživanja provedena u laboratorijskim uvjetima te da se moglo utjecati na širinu pukotine na uzorku, dok je u praksi to teško izvedivo [18].

3.1. Ekonomska i ekološka komponenta kod samozacjeljivanja betona

Svjedoci smo činjenice da će u današnjim okolnostima nekakav proizvod ili usluga, ukoliko nisu ekonomski isplativi, vrlo brzo nestati s tržišta, bez obzira na njihovu kvalitetu. Premda sve vodi k tome da je profit najvažniji, značajan faktor je i ekološka komponenta. Za primjer se može navesti stopirana gradnja elektrane u Cetinskom kraju, vrijedna preko milijardu eura [31] ili aferu Dieselgate u kojoj je Volkswagen izgubio značajne količine novca [32]. Cilj je izgraditi "održivi svijet" u kojem će proizvodi i usluge biti ekološki prihvatljiviji, a to vuče i

veliki izazov – prilagodbu svjetske ekonomije [33]. Svemu tome je potrebno prilagoditi i građevinski sektor, a metode samozacjeljivanja betona mogu biti značajan korak k tome cilju.

Uporaba nekog od samozacjeljujućih betona bi na samom početku zahtijevala veće novčane izdatke. Međutim, vremenom bi se pokazalo da ovaj pristup ipak donosi uštede. Konstrukcija koja bi se sama mogla regenerirati donosi uštedu u vidu izravnih troškova obnavljanja, ali također donosi uštedu i u vidu neizravnih troškova jer nema potrebe za obustavom uporabe konstrukcije. Također, ne bi bilo potrebe ni za dodatnim inspekcijama i monitoringom, što je svakako značajna ušteda. Uporabom ovakvog materijala, mogao bi se produžiti životni vijek građevine, smanjila bi se količina otpada, sačuvale bi se sirovine te smanjila potrošnja energije za izvedbu novih konstrukcija. Osim toga, materijali za regeneraciju i reparaciju betonskih konstrukcija mogu biti štetni za okoliš, dok na primjer, uporaba ekološki prihvatljivih mikroorganizama za samozacjeljivanje ne bi bila [34, 35].

4. Autogeni samozacjeljujući beton

Praktično, autogeni samozacjeljujući beton je trenutno najatraktivniji i najzastupljeniji. Autogeni samozacjeljujući beton je baziran na optimalno pripremljenoj kompozitnoj smjesi, bez naknadnih eksternih intervencija. Pukotine nakon nekog vremena mogu zacijeliti uslijed sljedećih događaja [36]:

- karbonizacije kalcijevog hidroksida ($CaOH_2$),
- blokiranjem pukotina prljavštinom u vodi i rastresitim česticama betona nastalih uslijed raspucavanja,
- ekspanzijom hidratizirane betonske matrice u bočnim pukotinama i
- stalnom hidratacijom minerala klinkera.

Većina znanstvenika smatra da daljnja hidratacija nehidriranih betonskih komponenata uzrokuje regeneraciju i brtvljenje svježeg betona, dok je stvaranje kalcijevog karbonata odgovorno za samozacjeljivanje u očvrsnulom betonu [2, 18].

Autogeno samozacjeljivanje je ekonomično, a također je i dokazana regeneracija transportnih i mehaničkih svojstava. Međutim, autogeno samozacjeljivanje će, prema Victor C. Li i suradnicima [18], biti široko dostupno tek kad bude moglo ispuniti sljedeće zahtjeve:

- svakodnevnost – spremnost na aktivaciju kad se ukaže potreba,
- stabilnost – aktivnost tijekom životnog vijeka građevine (desetljeća),
- ekonomičnost – ekonomska izvedivost kod visoko osjetljivih industrijskih građevina gdje se dnevno koriste velike količine materijala,
- pouzdanost – konstantno samozacjeljivanje u širokom spektru vrsta okoliša u kojem se nalazi betonska konstrukcija,
- kvaliteta – regeneracija transportnih i mehaničkih svojstava na razinu pred oštećenje i
- repetitivnost – mogućnost samozacjeljivanja prilikom višestrukih oštećenja.

U ovome trenutku je jako teško postići pouzdanost i repetitivnost procesa. Mali broj istraživanja je do sada napravljen i na temu pouzdanosti, što može biti problem jer u tom slučaju regeneracija mehaničkih svojstava ovisi o slabijem kalcitu. Međutim, najveći problem predstavlja širina pukotina. Prema dosadašnjim istraživanjima, za pouzdano autogeno liječenje, poželjna širina pukotina bi trebala biti do 50 μm, što je praktično teško ostvarivo [18]. Granična vrijednost širine pukotina varira ovisno o istraživanju, pa su Reinhardt i Joos [37] došli do zaključka da se kod betona visokih performansi mogu zacijeliti pukotine ≤ 0,10 mm.

Istraživanja ukazuju i da je uspješnost autogenog liječenja betona najvjerojatnija dok je beton mlađi [38].

4.1. Uvjeti za pouzdano samozacjeljivanje betona

Za pouzdano autogeno samozacjeljivanje nužna su tri uvjeta – prisutnost pojedinih kemijskih supstanci, uske pukotine i izloženost promjenjivim uvjetima okoliša. Provedene su razne studije i rezultati pojedinih studija se nemalo razlikuju, ali su sve studije potvrdile da su navedeni uvjeti potrebni [18, 36, 38-44]:

- Nužna izloženost promjenjivim uvjetima okoliša
  - prisutnost vode,
  - odgovarajući pH okoliša,
  - primjereni ciklusi vlaženja i sušenja materijala i
  - temperatura u rasponu od 80 °C do 300 °C.

- Prisutnost kemijskih supstanci
  - bikarbonatni ioni (HCO_3^-),
  - karbonatni ioni (${CO_3}^{2-}$),
  - slobodni kalcijevi ioni (Ca^{2+}),
  - nehidrirani cement (C_3A) i
  - slobodni kloridni ioni (Cl^-)
- Širine pukotina
  - vrijednosti variraju od 5μm do 300μm.

4.2. Vrste autogenih betona

4.2.1. Samozacjeljujući beton visokih performansi (HPC)

Pojam “visokih performansi“ ovdje se ne odnosi na visoku čvrstoću koju posjeduju navedeni betoni, već na svojstva u eksploataciji, poput visoke otpornosti na utjecaj okoline, deformacijskih karakteristika ili fluidopropusnosti. Silikatna prašina, zgura ili leteći pepeo zamjenjuju dio cementa, a potrebno je odabrati i kvalitetniji agregat manjeg maksimalnog zrna zbog manjih naprezanja na dodiru agregata i cementne paste te iz razloga što manja zrna agregata imaju veću čvrstoću [45].

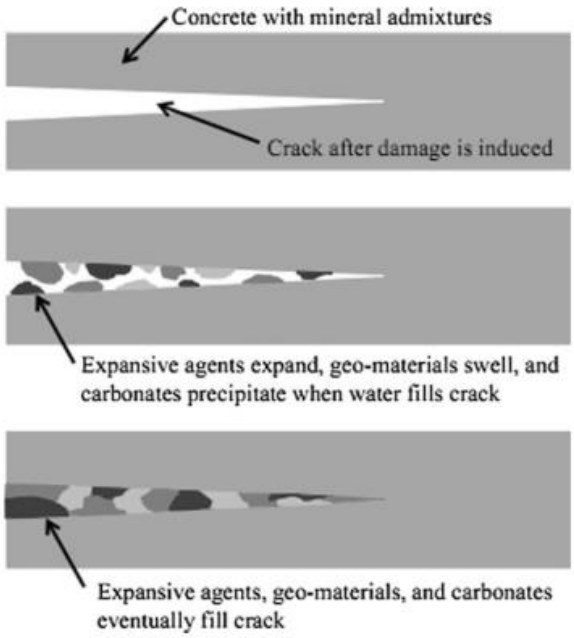
Reinhardt i Joos [37] su istraživali ponašanje HPC na temperaturama od 20 °C, 50 °C i 80 °C. Dokazali su da se protok smanjuje ovisno o temperaturi i širini pukotina. Također, manje pukotine se brže regeneriraju, dok visoka temperatura ubrzava sam proces. Zaključak je da uz hidraulički gradijent od 1 MPa/m te nepokretne rubove pukotina širine ≤ 0,10 mm, pukotine mogu biti zaliječene. Jacobsen i suradnici [44] su proučavali cikluse smrzavanja i odmrzavanja materijala nakon naknadnog skladištenja oštećenih uzoraka u vodi kroz tri mjeseca koristeći SEM (Scanning electron microscope) i XEDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Istraživanjem je utvrđeno da je regenerirana manja količina tlačne čvrstoće, ali je uočen značajan oporavak kod frekvencije te smanjenje pukotina na veličinu manju od 5 μm. Može se navesti i studija He i suradnika [46] u kojoj je pokazano da, ukoliko je vodocementni faktor ≥ 0.4, količina nehidriranog cementa je limitirana, pri čemu je onda i razina uspješnosti samozacjeljivanja također limitirana.

Istraživanjima je pokazano da se, uz ispunjenje zahtijevanih uvjeta, može očekivati pozitivan odgovor u vidu zacjeljivanja pukotina. Osim toga, može se očekivati potpuna regeneracija početne krutosti materijala nakon što prođe nekoliko ciklusa liječenja. Međutim, ne treba očekivati revolucionaran rezultat u vidu mogućnosti povećanja izdržljivosti prilikom povećanja vrijednosti vršne sile, odnosno, ne treba očekivati da će konstrukcija moći podnijeti opterećenost većom vrijednošću sile nego što je mogla prije samozacjeljivanja [29].

4.2.2. Samozacjeljujući beton s mineralnim dodacima

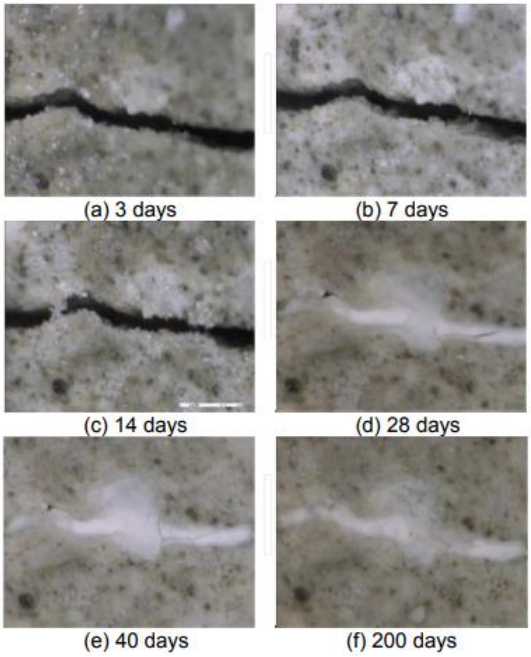
U regeneraciji betona znatno mogu pomoću mineralni dodaci, poput letećeg pepela, šljake iz visoke peći , kemijskih ekspanzivnih tvari, bubrećih minerala ili kristalnih komponenata, bilo zbog sporog stupnja hidratacije ili nekog drugog razloga [2].

Na *Slika 15*. se može vidjeti shema regeneracije betona mineralnim dodacima.



Slika 15. Samozacjeljivanje betona s mineralnim dodacima [47]

Ahn i Kishi [48] su za ispitivanje koristili geo materijale. Rezultati ispitivanja se mogu vidjeti na *Slika 16*. Pukotina širine 0.2 mm je gotovo potpuno zaliječena nakon 28 dana, a produkti rehidratacije se mogu vidjeti već nakon 14 dana. Nakon 200 dana se može vidjeti da su pukotine u potpunosti zacijeljene.



Slika 16. Proces samozacjeljivanja pri vodocementnom faktoru od 0.45 [48]

Termkhajornkit i suradnici [20] su istraživali ponašanje cementne paste vodocementnog faktora 1.45, a cement je zamijenjen letećim pepelom u omjerima 0, 15, 25 i 50% volumena. Zaključili su kako sustav "leteći pepeo-cement" može pomoći u regeneraciji pukotina koje su se pojavile tijekom skupljanja. Samozacjeljivanje nastaje zbog hidratacije letećeg pepela, a što je veća količina pepela, veći je i stupanj regeneracije. Huang i suradnici [49] su proučavali regeneraciju mikropukotina u cementnoj pasti sa 66% šljake iz visoke peći. Proces samozacjeljivanja je potaknut saturiranom otopinom kalcijevog hidroksida ($CaOH_2$). Zaključili se da se pukotina od 10 μm može ispuniti za 60% tijekom 240 sati. Jiang i suradnici [50] su miješali više različitih mineralnih dodataka. Širina pukotine se vremenom smanjivala, ali je uočeno da mortovi s kemijski ekspanzivnim aditivima imaju najveći postotak zacjeljivanja kada je dodan samo jedan mineral. Također, razina uspješnosti samozacjeljivanja može biti povećana uporabom prave kombinacije minerala.

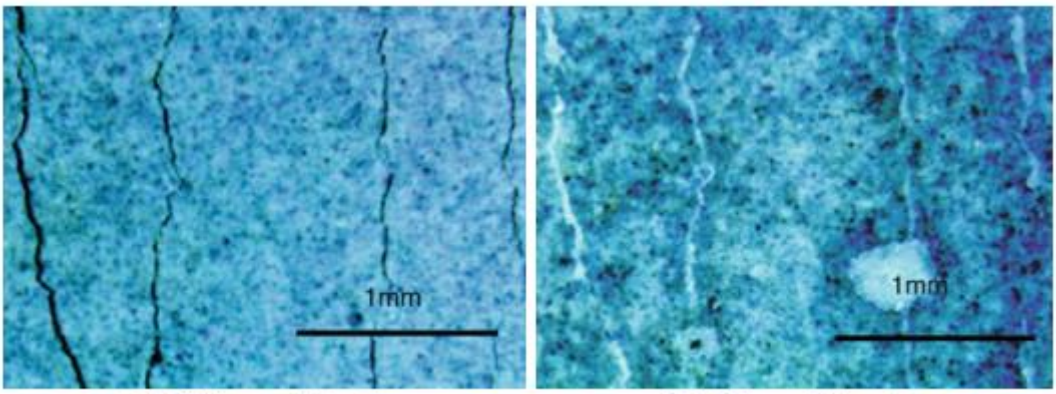
Ovakav beton ima značajan potencijal budući da se različitim mješavinama pojedinih aditiva mogu dobiti pozitivni učinci različitih karaktera i intenziteta. U istraživanju Ahn-a i Kishi-ja [48] je dokazano da su aluminosilikati imali značajno pozitivan utjecaj na samozacjeljivanje betona. Međutim, treba imati na umu da bilo kakva kombinacija minerala neće osigurati pozitivan rezultat, premda bi, teoretski, svaki mineral mogao pridonijeti ojačavanju različitih svojstava. Potrebno je napraviti velik broj istraživanja kako bi se ispitala pojedina kompatibilnost različitih minerala te njihov pozitivan utjecaj na svojstva materijala i regeneraciju pukotina. Osim toga, pojedini dodaci neće biti kompatibilni s okolišem u kojeg bi se trebali primijeniti. U istraživanju Guzlene i Sakale [101] ispitan je utjecaj kristalnih dodataka u materijalu i njihov učinak je pozitivan, budući da potiču regeneraciju pukotina, ali je njihova uporaba limitirana za elemente fasada, panela i ostalih objekata konstrukcije koji nisu u izravnom kontaktu s vodom.

4.2.3. Samozacjeljujući beton s vlaknima (FRCC)

Vlakna također mogu pomoći u procesu samozacjeljivanja betona. Vlakna mogu premostiti pukotinu i ponašati se kao mjesto nukleacije za priključivanje produkata kristalizacije. Osim toga, vlakna mogu ograničiti širinu pukotina. Što je pukotina uža, time je veća mogućnost da se beton uspješno regenerira.

Homma i suradnici [23] su proučavali cementne kompozite s vlaknima i izvukli su zaključak da je samozacjeljivanje na ovaj način moguće. Nadalje, ako FRCC sadrži više

polietilena, produkti samozacjeljivanja se lako prihvate za površinu pukotine zbog uskog prostora među vlaknima. Spektroskopskom analizom je utvrđeno da su produkti samozacjeljivanja kristali kalcijevog karbonata ($CaCO_3$), pri čemu liječenje kalcijevim karbonatom vodi do reduciranja vodopropusnosti i oporavku vlačne čvrstoće. Nakon kombiniranja polietilenskih vlakana i čeličnih kabela, vlačna čvrstoća se značajno regenerira.



(a) Before self-healing (b) After self-healing

Slika 17. Mikropukotine prije (a) i nakon (b) liječenja [21]

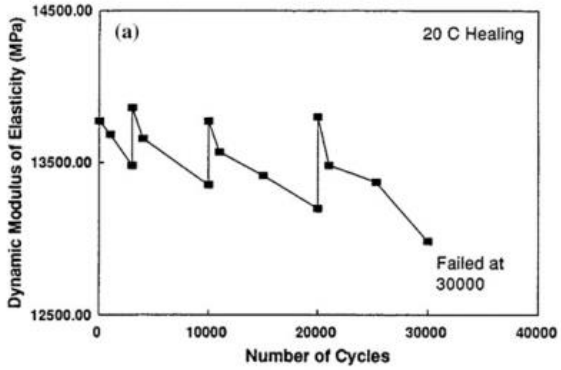
Yang i suradnici [21] su ispitivali samozacjeljivanje ciklusima vlaženja i sušenja. Dobiveni rezultati ukazuju da će se između 76 i 100% inicijalne vrijednosti rezonantne frekvencije regenerirati i postiže se značajno povećanje krutosti. Vlačna čvrstoća se približava vrijednosti od 100% početne vrijednosti nakon izvršenog samozacjeljivanja, a rezultat liječenja se vidi na *Slika 17*.

Korištenjem vlakana za samozacjeljivanje mogu se zacijeliti pukotine, ali i povratiti značajna količina vlačne čvrstoće i krutosti. Ova metoda je dokazano uspješna za zatvaranje pukotina širine do 50 μm, uz nekoliko ponavljanja ciklusa vlaženja i sušenja materijala, dok je materijal relativno mlad. Ukoliko su u pitanju stariji uzorci, može se očekivati neznatno bolji rezultat i to ukoliko su pukotine znatno male širine. Istraživanja su pokazala da ukoliko je materijal star otprilike tri mjeseca te ako je prisutan leteći pepeo, može se očekivati povećanje broja stvaranja mikropukotina [102, 103].

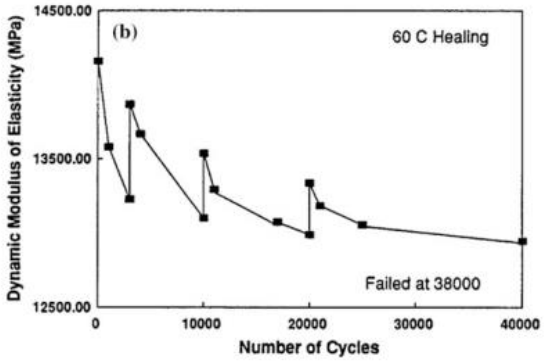
4.2.4. Samozacjeljujući asfaltni beton

Tijekom prošlosti, prosperitet i ekonomija pojedine države značajno su ovisili o trgovini i transportu robe. Iz tog razloga su morali imati dobro razvijenu prometnu mrežu i što kvalitetnije prometnice. Situacija je otprilike i danas ista. 2015.godine je udio cestovnog prometa u Europi iznosio 75,3% [51], unatoč naporima Europske Unije da se poveća udio brodskog i željezničkog prometa. Osim toga, sve više ljudi posjeduje i vozi automobil i prometnice se sve više eksploatiraju. Međutim, izvedba prometnica se nije značajno promijenila zadnjih 100 godina. Glavni sastojak moderne prometnice jest bitumen koji je koprodukt sirove nafte, čija proizvodnja je u padu zbog štetnog utjecaja na okoliš, što znači da će financijski i ekološki troškovi bitumena rasti.

Samozacjeljivanje asfaltnog betona se može primijetiti i u praksi, budući da pukotine nastale zimi mogu zacijeliti tijekom ljeta. Proces samoliječenja podrazumijeva dva koraka: vlaženje obje površine pukotine te difundiranje molekule s jedne površine na drugu [2]. U istraživanju Bazina i Saunera [53] je otkriveno da periodi odmora imaju blagotvoran utjecaj na zamor materijala, kao i na već oštećeni asfalt. Ispitani uzorci opterećeni vlačnim opterećenjem mogu povratiti 90% početne otpornosti dok se opuštaju pod temperaturom od 25°C. Daniel i Kim [54] su također proučavali mogućnosti samoliječenja asfaltnog betona i rezultati njihovih istraživanja govore kako će se dinamički modul elastičnosti oporaviti ako se uzorci odmaraju 4 sata na temperaturi 20 °C – 60 °C. Stupanj izlječenja je veći na temperaturi od 60 °C. Rezultati se mogu vidjeti na *Slika 18*. i *Slika 19*.



Slika 18. Dinamički modul elastičnosti pri temperaturi od 20°C [55]



Slika 19. Dinamički modul elastičnosti pri temperaturi od 60°C [55]

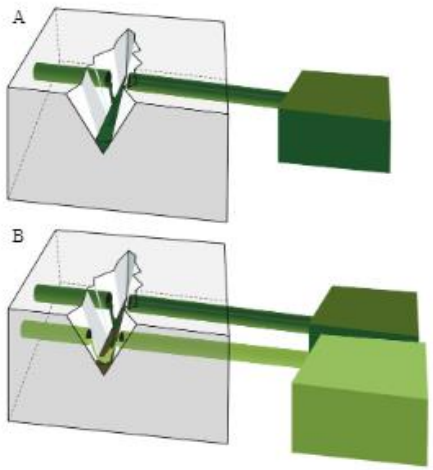
Obzirom na važnost prometnica za cjelokupno funkcioniranje svijeta, samozacjeljujući asfaltni beton ima golem potencijal. Korištenjem ovog betona se kroz dulji period može očekivati značajna ušteda. Izvođenje ovakve vrste prometnice je već iskušano u Nizozemskoj. Cijena samozacjeljujućeg asfalta je bila dvostruko veća u odnosu na cijenu asfalta izvedenog uz korištenje bitumena, međutim, pokazalo se da su Nizozemci na godišnjoj razini uštedjeli 65 milijuna eura na značajnijim popravcima na prometnici te prometnim zastojima koji bi nastali zbog popravaka, na asfaltu čiji je životni vijek produžen za 25%, odnosno 100 milijuna eura za asfalt čiji je životni vijek produžen za 50%. Očekivanje je da bi Nizozemska prosječno uštedjela 90 milijuna eura godišnje kada bi ovakav asfalt značajnije ušao u uporabu. Treba imati na umu da je Nizozemska za europske pojmove mala zemlja i da na nju otpada samo 3% proizvodnje asfalta u Europi. Procjene su da bi Europa mogla uštedjeti 9 bilijuna eura na godišnjoj razini kada bi slijedila primjer Nizozemske [52, 68, 104]. Naravno, potrebno je napraviti još veliki broj istraživanja i steći sigurnost da će ovakva tehnologija biti pouzdana jer razgranata mreža prometnica je esencijalna za trgovinu i održavanje ekonomije cijelog svijeta. Bilo kakva obustava prometa bi generirala značajne gubitke i nije za očekivati da će se dozvoliti bilo kakvo “eksperimentiranje“ koje bi moglo dovesti do velikih ekonomskih gubitaka.

5. Autonomni samozacjeljujući beton

U prethodnom poglavlju je obrađen autogeno samozacjeljivanje betona te je utvrđeno da je trenutno takva vrsta liječenja najzastupljenija. Za uspješnost liječenja, potrebno je ispuniti uvjete iz poglavlja „*Uvjeti za pouzdano samozacjeljivanje betona*“, a takav postupak u praksi nije uvijek jednostavan. Posebno valja naglasiti traženu širinu pukotina do 50 μm, odnosno širinu do koje se samozacjeljivanje dokazano pokazalo uspješnim. Osim autogenog pristupa, postoji i autonomni pristup zacjeljivanja pukotina koji podrazumijeva modifikaciju betona kako bi se osigurao autonomni tretman pukotina. Najčešće metode za autonomno samozacjeljivanje su: vaskularna metoda, metoda mikrokapsule, metoda elektrodepozicije, SMA metoda (Shape memory alloy metoda), metoda inducirane energije/metoda mikrovalova te metoda bakterija. Sve metode, poput autogenih betona, će biti ukratko objašnjene osim metode bakterija koja će biti detaljnije objašnjena.

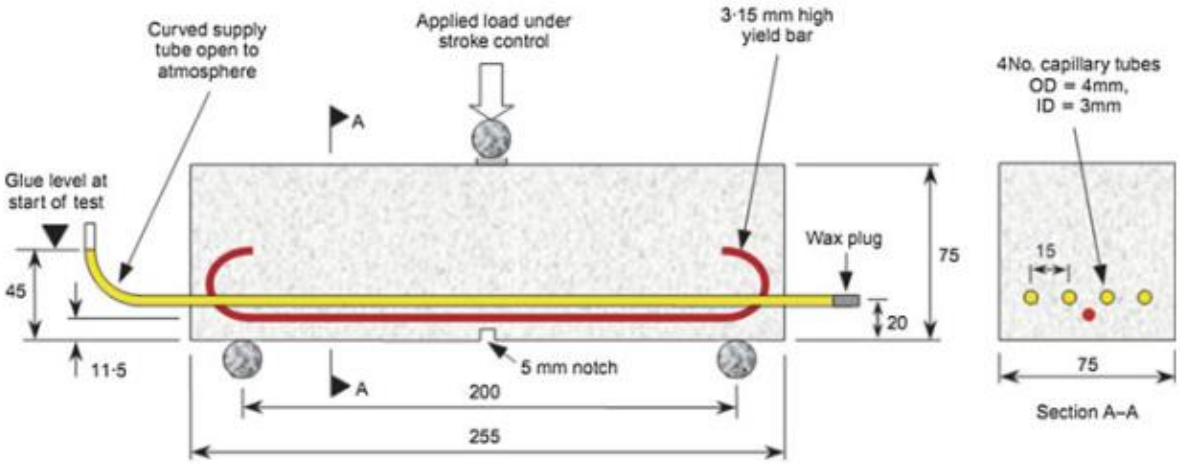
5.1. Vaskularna metoda

Vaskularna metoda se temelji na izdvajanju ljekovitog sredstva unutar mreže šupljih cijevi koje povezuju unutrašnjost i vanjštinu građevine. Kada se ova metoda koristi u kombinaciji s jednokomponentnim ljekovitim sredstvom, primjenjuje se jednokanalni sustav kao na *Slika 20 (a)* U slučaju višekomponentnog ljekovitog sredstva, primjenjuje se višekanalni sustav, kao na *Slika 20 (b)*. Temeljna ideja ove metode jest da, u slučaju pojave pukotine, ljekovito sredstvo se oslobodi iz spremnika te kanalima dođe do mjesta puknuća, gravitacijski, kapilarnom silom ili eventualno hidrostatičkim pritiskom te zacijeli pukotinu [2,65].



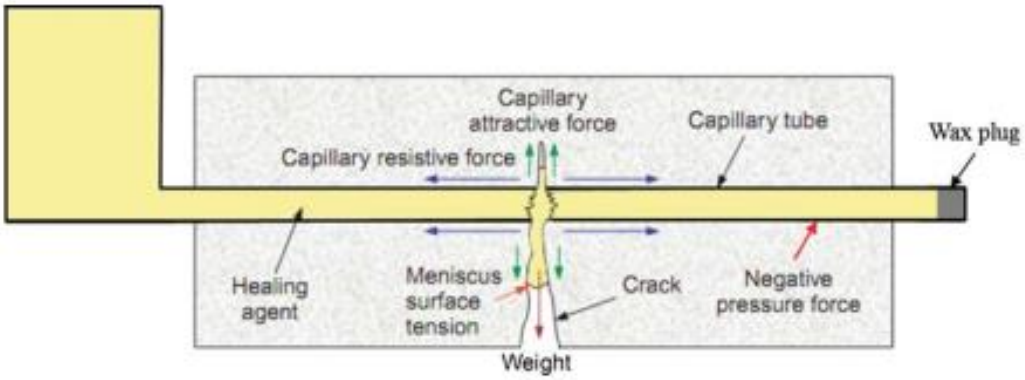
Slika 20. (a) Jednokanalni vaskularni sustav, (b) višekanalni vaskularni sustav [65]

Joseph i suradnici [25] su uspjeli iskoristiti šuplje staklene cijevi unutar betonske grede kako bi omogućili opskrbu ljekovitim sredstvom. Jedna strana cijevi ostaje otvorena kako bi opskrba ljekovitim sredstvom tijekom testiranja bila moguća. Dakle, nakon što se ljekovito sredstvo potroši tijekom procesa zacjeljivanja, može se dodati novo ljekovito sredstvo kroz rupu u cijevi, kao što se vidi na *Slika 21*. Njihovim istraživanjem je zaključeno kako se primarno i sekundarno liječenje obavlja tijekom prvog i drugog ciklusa opterećenja.



Slika 21. Testiranje samozacjeljivanja na nazubljenoj gredi [11]

Sangadji i Schlangen [66] su izgradili sustav samozacjeljivanja sastavljen od porozne betonske jezgre koja ima ulogu cijevi, senzora te ubrizgavanja, kako je prikazano na *Slika 22*. Princip rada je takav da senzori detektiraju nastanak pukotine te se onda ljekovito sredstvo može injektirati u porozne mreže kako bi zacijelilo pukotine. Rezultati pokazuju da su pukotine zacijeljene, a čvrstoća povraćena.



Slika 22. Djelovanje glavnih sila na unutarnje inkapsulirano ljekovito sredstvo [66]

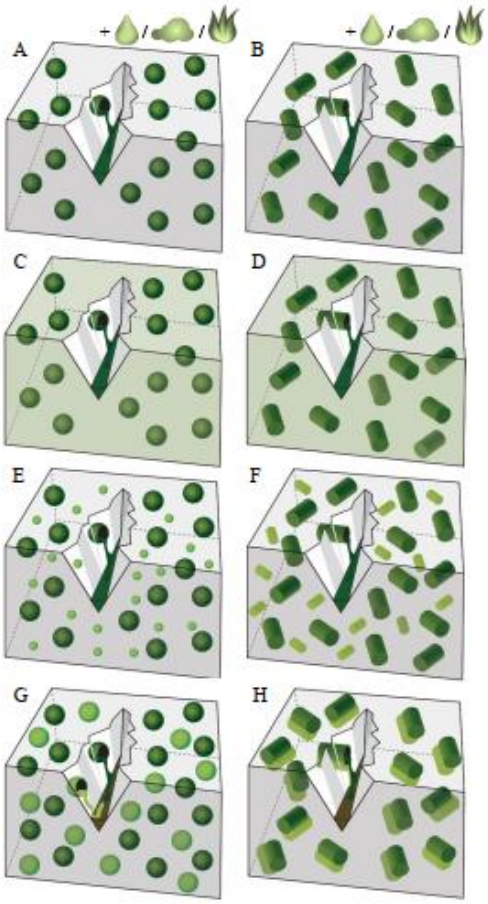
Huang i suradnici [67] su istraživali samozacjeljivanje betona koristeći vaskularni sustav za transport saturirane otopine kalcijevog hidroksida ($Ca(OH_2)$). U usporedbi s metodom

mikrokapsule, vaskularna metoda je učinkovitija u izlječenju zbog kontinuirane opskrbe zasićene otopine kalcijevog hidroksida. Obnavljanje brzine ultrazvučnog pulsa kroz uzorke može povratiti 80% početne vrijednosti ako se zasićena otopina kalcijevog hidroksida kontinuirano opskrbljuje kroz 250 sati.

Vaskularna metoda ima vrlinu u vidu ponavljanja, pri čemu se pukotine mogu zaliječiti više puta tijekom samozacjeljivanja. Problem stvara promjer žila, koji uglavnom nije manji od 3 mm, što može imati negativan utjecaj na mehaničke karakteristike materijala [2].

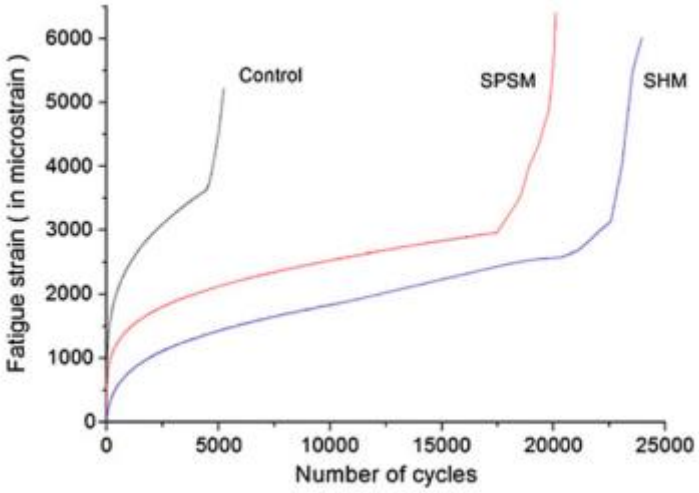
5.2. Metoda mikrokapsule

Ova metoda je počela privlačiti veću pažnju tek kroz posljednje desetljeće. Prednost ove metode je estetski oporavak u kombinaciji s brzim oslobađanjem ljekovitog sredstva iz mikrokapsule. Metoda se može primijeniti i na polimerne sustave, bez obzira na to što se ljekovito sredstvo iscrpi nakon jednog ciklusa liječenja. Potencijal ove metode se nalazi u produljenju životnog vijeka materijala, a time i konstrukcije te u smanjenju troškova održavanja i popravaka [69, 70, 71]. Proces liječenja se može prikazati u dva koraka. U prvom koraku se ljekovito sredstvo pušta na površinu pukotine, gravitacijski ili kapilarnim djelovanjem, nakon što spremnik ljekovitog sredstva pukne zbog oštećenja. U drugom koraku se događa kemijska reakcija između ljekovitog sredstva i materijala kako bi se pukotine mogle zatvoriti i oblikovati. Na ovaj način se može zaustaviti širenje pukotina te regenerirati neka svojstva materijala (krutost, granica loma, čvrstoća) [2]. Ljekovito sredstvo može reagirati u kontaktu s vlagom ili zrakom ili uslijed zagrijavanja (*Slika 23. (a), (b)*) ili u kontaktu s cementnom matricom (*Slika 23. (c), (d)*). Neka ljekovita sredstva reagiraju kad se nađu u kontaktu s nekim drugim sredstvom u matrici (*Slika 23. (e), (f)*) ili ih osiguravaju dodatne kapsule (*Slika 23. (g), (h)*). Kapsule mogu biti sferičnog oblika (*Slika 23. (a), (c), (e), (g)*) ili cilindričnog oblika (*Slika 23. (b) ,(d) ,(f), (h)*) [66].



Slika 23. Kapsule prilikom liječenja te prikaz njihovih oblika [66]

Mihashi i suradnici [72] su napravili istraživanje u kojem su koristili urea-formaldehidne mikrokapsule, promjera 20-70 µm, napunjene epoksidnom smolom i želatinaste mikrokapsule promjera 125-297 µm, ispunjene akrilnom smolom za postizanje samozacjeljivanja pod pritiskom i cijepanjem. U istraživanju Van Tittelbooma i suradnika [24], provedeno je ispitivanje samozacjeljivanja cementnog morta koji sadrži cjevaste kapsule ispunjene ljekovitim sredstvom. Uočeno je da je povraćeno 50% početne vrijednosti čvrstoće i krutosti. Yang i suradnici [73] su napravili istraživanje kojim je pokazano da mala količina mikrokapsula unutar karbonskog morta ojačanog mikrovlaknima povećava otpornost stvaranju pukotina i žilavost betona pri opterećenju od umora materijala. Rezultati se mogu vidjeti na *Slika 24*.



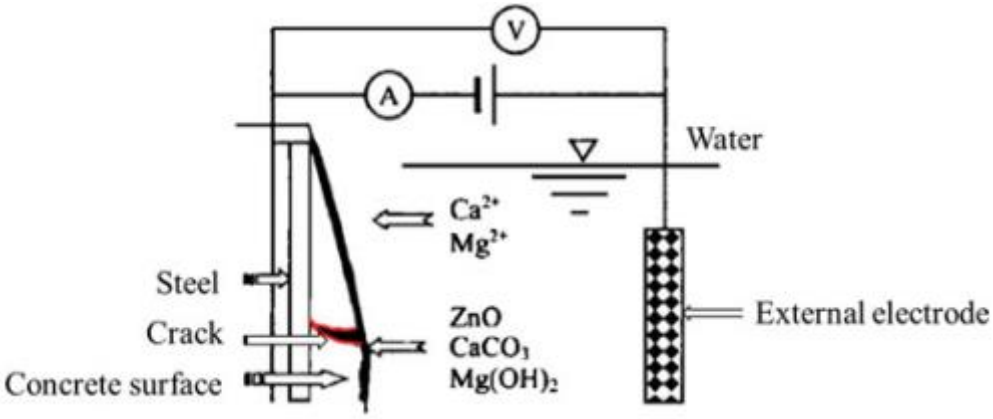
Slika 24. Odnos između zamora i broja ciklusa pod jednoosnim cikličnim opterećenjem za samozacjeljujući mort (SHM), sulfonirani polistirenski modificirani mort (SPSM) i kontrolni uzorak morta (Control) [73]

Ključni problem kod ove metode jest kako pustiti ljekovito sredstvo iz mikrokapsule. Dong i suradnici su svojim istraživanjem ukazali da mikrokapsule mogu biti dobar kandidat za kontrolu pametnog puštanja ljekovitog sredstva u alkalno cementni okoliš. Naime, Dong i suradnici [74] su promatrali ponašanje kemijske mikrokapsule s ljekovitim sredstvom u stimuliranoj betonskoj otopini. Rezultati pokazuju da se otpuštanje inhibitora korozije prekrivenih polistirenskom smolom (PS) s vremenom povećava, dok se s povećanjem pH vrijednosti smanjuje količina otpuštanja ljekovitog sredstva. Perez i suradnici [75] su proizveli beton za samozacjeljivanje s mikrokapsulama silike, napunjene epoksidnom smolom i aminokiselinskim nanočesticama silike. Ljuska mikrokapsule sa silikom može sudjelovati u pucolanskoj reakciji portlandita cementne matrice, što povećava vezu mikrokapsule i cementne matrice. Aminokiselinske silika nanočestice su nositelji katalizatora i mogu reagirati s portlanditom i stvoriti amin-funkcionalizirajući C-S-H gel. Tada bi mikrokapsule bile okružene aminokiselinskom cementnom matricom. Rezultati pokazuju da mikrokapsule ostaju stabilne nakon miješanja i pucolanske reakcije. Učinkovitost samozacjeljivanja je potvrđena za pukotine širine 150 μm unutar betona.

Premda ova metoda obećava, postoje još uvijek određeni problemi i nepoznanice koji traže rješenje. Prije svega, potrebno je razviti mikrokapsulu koja će biti praktično primjenjiva. Zatim, mogućnost zacjeljivanja pukotina pomoću metode mikrokapsula bi trebala biti izražajnija kvalitetnim projektiranjem konstrukcije. Važno je spomenuti i teoretske probleme, poput numeričkog modeliranja i određivanja mehanizma, koji moraju biti kvalitetnije istraženi [2, 76].

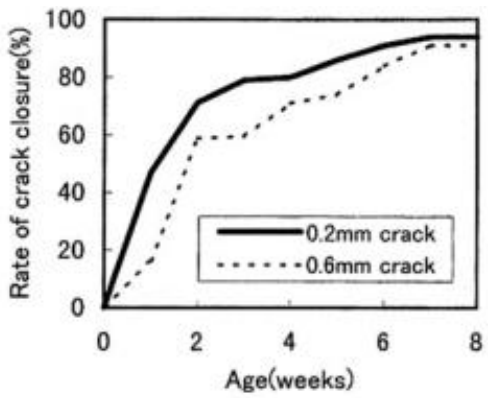
5.3. Metode elektrodepozicije

Elektrodepozicija podrazumijeva taloženje materijala na površini elektrode postupkom elektrolize. Samozacjeljivanje na temelju ove metode je moguće uz prisutnost vodljivog betona, električne struje i elektrolitne otopine. Shema je prikazana na *Slika 25*.

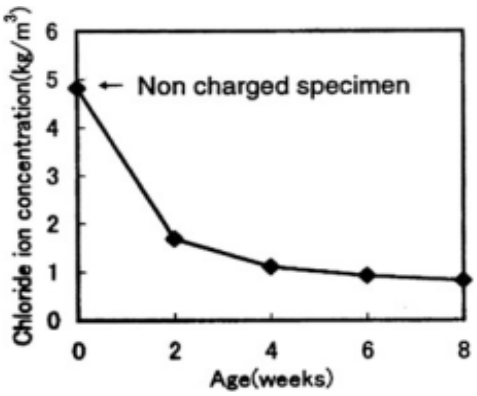


Slika 25. Shematski prikaz regeneracije pukotina metodom elektrodepozicije [2]

Otsuki i Ryu [77] su proučavali utjecaj raznih vanjskih otopina na elektrodepoziciju i došli su do zaključka da je otopina cinkova sulfata ($ZnSO_4$) najučinkovitija za taloženje produkta taloženja unutar i izvan pukotine u betonu. Ryu [78] je u svom istraživanju otkrio da su se pukotine, nastale zbog skupljanja, gotovo u potpunosti zatvorile u periodu od četrnaest dana te da je 70% površine pokriveno premazom. Rezultat toga jest povećana otpornost na karbonizaciju i veći stupanj vodonepropusnosti materijala. Ryu i Otsuki [105] su također istraživali i utjecaj klorida na pukotine. Količina potopljene otopine je 0.1 mol/L $ZnSO_4$. Ispitivanjem je zaključeno da je stopa zacjeljivanja pukotina kod pukotina širine 0.2 mm veća od stope zacjeljivanja pukotina širine 0.6 mm, što se može vidjeti na *Slika 26*. Također, stopa zacjeljivanja rapidno raste tijekom prva dva tjedna te raste gotovo do 90% u osmom tjednu kada ispitivanje završava. Za to vrijeme, koncentracija klorida koja prekriva čeličnu površinu se smanjuje kako vrijeme prolazi (*Slika 27*.), što može povećati otpornost korodiranju čelika.



Slika 26. Stopa zatvaranja pukotina u odnosu na vrijeme [105]



Slika 27. Koncentracija klorida na čeličnoj površini [105]

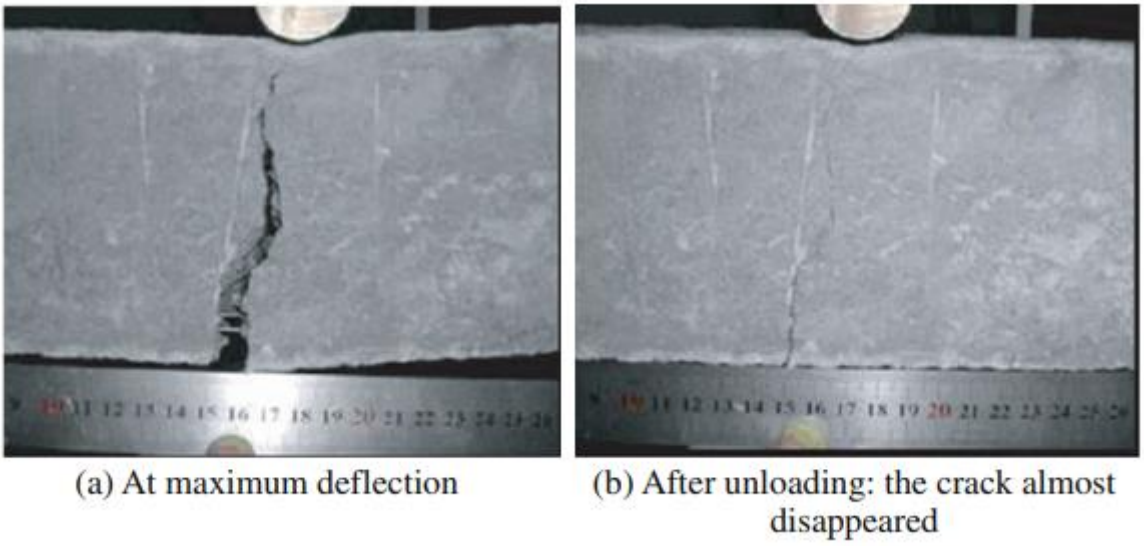
Chu i suradnici [106] su ispitivali utjecaj elektrolitne otopine ($ZnSO_4$ i $MgSO_4$) na učinkovitost liječenja. Došli su do zaključka kako brzina zacjeljivanja pukotina raste prvih pet dana, a nakon toga usporava. Pukotine su skoro potpuno zacijeljene nakon dvadeset dana. Također je zaključeno da se povećanjem koncentracije obje elektrolitne otopine smanjuju stopa povećanja težine, količina površinskog premaza, stopa zatvaranja pukotina te stopa ispunjavanja pukotina. Međutim, koncentracija elektrolitne otopine ima utjecaj samo na morfologiju sedimenta, ali ne na sam kompozit.

Ova metoda je povoljna za korištenje u morskom okruženju gdje drugi sustavi regeneracije nisu korisni ili su preskupi. Osim povećanja stupnja vodonepropusnosti i otpornosti na karbonizaciju, ovom metodom se povećava otpornost na koroziju čelika jer se količina klorida na čeličnoj površini vremenom smanjuje kako raste stupanj izlječenja. Međutim, sam postupak samozacjeljivanja je relativno spor [2].

5.4. Shape memory alloy (SMA) metoda

Shape memory allay (SMA) materijali imaju zanimljivo svojstvo da su spremni pretrpjeti i oporaviti se od velikih naprezanja (10%) bez da nastanu plastične deformacije, a da pri tome “pamte“ prethodnu konfiguraciju i promjenu temperature, vračajući ih u prvobitni oblik. Dva načina za regeneraciju naprezanja su: SME (Shape memory effect) i Pseudoelastičnost, pri čemu SME ovisi o temperaturi i pseudoelastičnosti ili superelastičnosti (SE) [79, 80].

Kuang, Ou, Li i suradnici [28, 81] su otkrili da SMA žica kao armaturna šipka može zatvoriti pukotine i u slučaju nužde sanirati štetu na konstrukciji. Pukotine će se zatvoriti zbog superelastičnog ponašanja ugrađenog SMA materijala, što se može vidjeti na *Slika 28*.



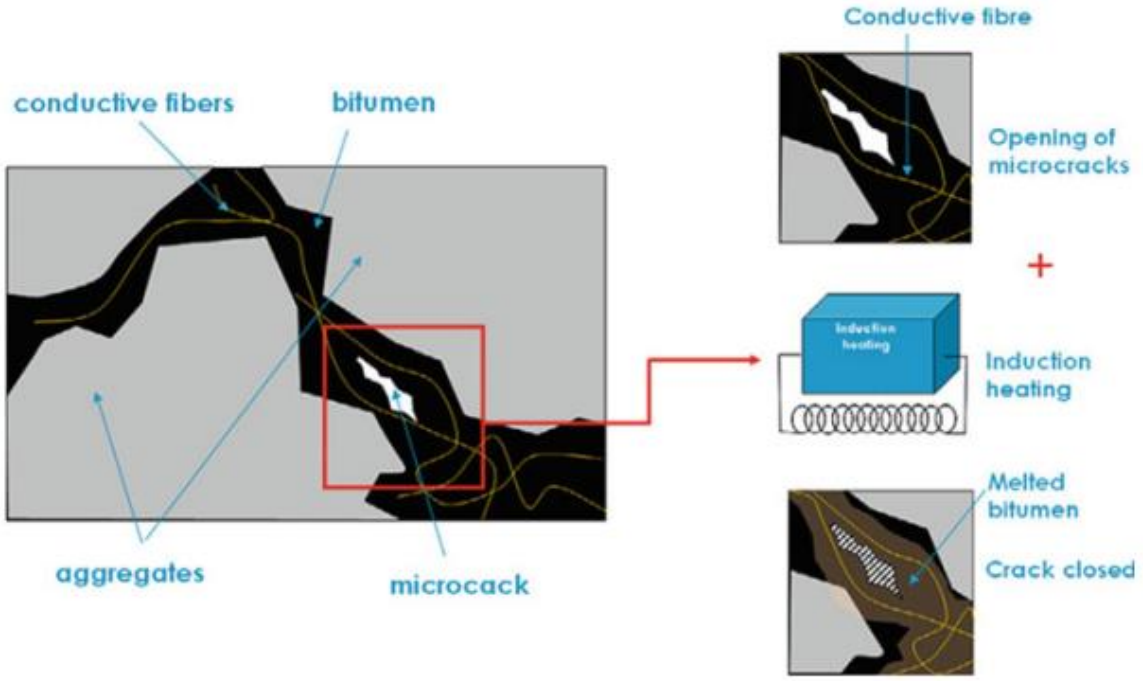
Slika 28. Ponašanje pukotine kod grede ojačane SMA žicama. [28]

Li i suradnici [82] su istraživali samozacjeljivanje pametnih betonskih greda s dodanim SMA paketima. Betonske grede su bile integrirane u pametni most na autocesti. Oporavak je značajan i podložan kontroli. Otklon generiran SMA paketima na sredini grede je bio otprilike 0.44 mm, a sposobnost odupiranja preopterećenju svake grede je oko 2,98 kN. Kim i suradnici [83] su dodali 1,5 volumena % SMA vlakana u cementni mort tijekom procesa miješanja. Vlačni uzorci su se vidljivo skratili zbog SEM-a nakon 10 minuta termičke obrade, što posljedično stvara efekt prednaprezanja. Također, značajno se povećava Youngov modul elastičnosti.

Samozacjeljivanje temeljeno na SMA metodi može dovesti do pravovremenog i snažnog zatvaranja pukotina. Međutim, pukotine postoje i dalje i ne mogu se zatvoriti. Kao nedostatak ove metode je i cijena, budući da je cijena SMA relativno visoka u odnosu na beton i čelik. Navedeni nedostatci su prepreka korištenja ove metode u praksi [2].

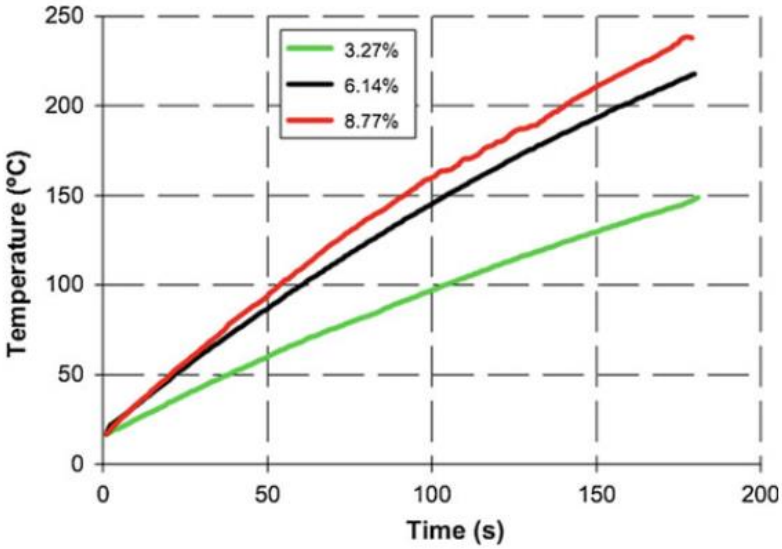
5.5. Metoda samozacjeljivanja bazirana na metodi inducirane energije/metoda mikrovalova

Ova metoda je prikladna za provodljivi asfalt-beton. Proces samozacjeljivanja se odvija u tri faze. U prvoj fazi se mikropukotine pojavljuju u bitumenu, pri čemu ima dovoljno provodljivih vlakana ili punila za stvaranje zatvorenih sklopova oko pukotina. U drugoj fazi se pod magnetskim poljem inducira struja u zatvorenom sklopu. Konačno, u trećoj fazi se bitumen rastopi i pukotine se zatvore. Liječenje bazirano na metodi mikrovalova je slično metodi inducirane energije, ali je energija osigurana mikrovalovima [2]. Shema liječenja je prikazana na *Slika 29*.



Slika 29. Shematski prikaz sistema korištenja vlakana s induciranom energijom za zatvaranje pukotina u asfalt betonu [3]

Garcia i suradnici [84] su napravili asfaltni mort koji sadrži provodljiva vlakna i punila te su proučavali svojstva materijala zagrijanih induciranom energijom. Rezultati su pokazali da asfaltni mort koji sadrži minimalnu količinu vlakana može biti zagrijan usred magnetne osjetljivosti i električne provodljivosti zatvorenog sklopa formiranog od vlakana. Što je otpornost manja, veći je stupanj liječenja, što se može vidjeti na *Slika 30*.



Slika 30. Krivulje grijanja s različitim volumenima čelične vune [85]

Schlangen i Sangadji [3] su napravili istraživanje u kojem su razvili samozacjeljujući asfalt beton ugradnjom sitnih čeličnih vlakana i korištenjem inducirane energije. Kada se mikropukotine pojave u asfaltnom mastiksu kolnika, temperatura mastiksa se može lokalno povećati indukcijom topline čeličnih vlakana. Rezultat toga je samozacjeljivanje asfalt betona te zatvaranje pukotina zbog djelovanja bitumena. Zatvaranjem mikropukotina se sprečava nastanak makropukotina. Također, utvrđeno je da, ukoliko se ova metoda prilikom održavanja prometnice upotrijebi svake 4 godine, površina kolnika može izdržati dvostruko dulje od predviđenog, moguće i više. Garica i suradnici [107] su ispitivali stopu induciranog liječenja kod asfaltnih smjesa različite poroznosti i s različitim vrstama bitumena te su izvukle zaključke da minimalna temperatura za zacjeljivanje asfalta ovisi o protočnom kapacitetu bitumena na graničnoj temperaturi, da je maksimalna razina zacjeljivanja povezana s vrstom korištenog bitumena te da sukcesivno zagrijavanje asfaltne smjese može oštetiti strukturu materijala i reducirati potencijalni kapacitet izlječenja. Gallego i suradnici [85] su ispitivali metodu mikrovalova. Utvrdili su da je količina potrebne čelične vune 10 puta manja od preporučene količine za zagrijavanje kod metode inducirane energije. Također, količina elektriciteta kojeg proizvedu mikrovalni uređaji je značajno manja nego što je potrebno kod metode inducirane energije.

Samozacjeljivanje ovim dvama metodama je obećavajuće i već je korišteno u praksi. Međutim, potrebno je obaviti još istraživanja kako bi se detaljnije ispitali vrijeme samoliječenja, vrste punila i temperatura zagrijavanja koji su glavni faktori liječenja kod ovih metoda.

Također, samozacjeljivanje temeljeno na metodi mikrovalova više obećava od samozacjeljivanja baziranog na metodi inducirane energije [2].

6. Metode ispitivanja samozacjeljivanja

Za svako provedeno istraživanje, nužno je napraviti određena mjerenja i testiranja kako bi se ispitana teza mogla dokazati. Za ispitivanje uspješnosti samozacjeljivanja betona postoje brojne metode. Donedavno, praktički jedina primjenjiva metoda za odrediti širinu zacjeljivanja pukotine bilo je vizualno opažanje mikroskopom. Međutim, u posljednje vrijeme se dogodio značajan razvoj nove tehnologije u vidu digitalne fotografije, fotografije kamerom s visokom pikselizacijom te X-ray računalne tomografije. Razvoj novih tehnologija je omogućio razvoj novih metoda ispitivanja učinkovitosti samozacjeljivanja te određivanje opsega i kvalitete regeneracije pukotine. Neke od danas najčešće primijenjenih metoda su test vodopropusnosti i tehnologija akustične emisije. Test vodopropusnosti podrazumijeva mjerenje protoka kroz pukotine. Ukoliko se smanji koeficijent propusnosti, to je znak da se širina pukotine smanjila, odnosno da je došlo da zacjeljivanja pukotine. Tehnologija akustične emisije se temelji na mjerenjima ultrazvučne brzina pulsa (UPV) i može se koristiti za mjerenje regeneracije pukotina. Međutim, ovom metodom se ne može odrediti opseg regeneracije pukotine, već se samo može detektirati je li došlo do zacjeljivanja [18, 38].

Općenito, kod ispitivanja učinkovitosti samozacjeljivanja, postoje testovi makrostrukture, mikrostrukture i nanostrukture. Testovi makrostrukture uključuju ispitivanja koja bi trebala potvrditi regeneraciju tlačne čvrstoće, savojne čvrstoće i drugih mehaničkih svojstava. U takve testove spadaju test žilavosti, test vodopropusnosti, UPV, test plinopropusnosti i dr. Testovi mikrostrukture se provode na mikro razini kako bi se identificirali i opisali deponirani materijali unutar pukotina u betonu nakon samozacjeljivanja. U ove testove spadaju SEM (Scanning electron microscope), FESEM (Field emission scanning electron microscope) i XRD (X-ray diffraction). Testovi nanostrukture se provode na nano razini kako bi se maksimizirala pouzdanost testova makrostrukture i testova mikrostrukture [38].

Za bolje razumijevanje postupka samozacjeljivanja kod cementnih kompozita, koriste se četiri metode [18]:

1) Mjerenje dinamičkih modula – metoda za brzu procjenu postojanosti samozacjeljivanja.
2) Ispitivanje jednoosne vlačne čvrstoće – metoda koja se koristi za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala, odnosno metoda kojom se može dokazati da su pojedina mehanička svojstva regenerirana nakon postupka samozacjeljivanja.
3) Test vodopropusnosti – metoda kojom se ispituje regeneracija transportnih svojstava materijala.

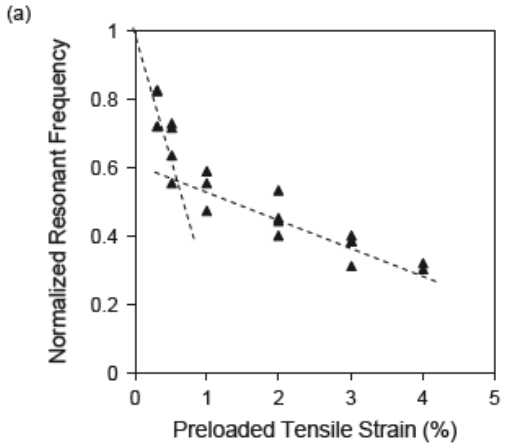
4) XEDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) i ESEM (Environmental scanning electron microscope) – metode za analizu kemijskog sastava i morfologije produkta samozacjeljivanja.

6.1. Mjerenja dinamičkog modula

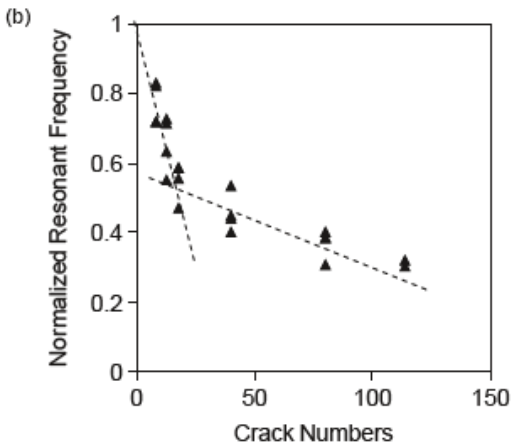
Dinamički modul se može definirati kao omjer pritiska i naprezanja u vibracijskim uvjetima koji se određuju iz podataka dobivenih bilo slobodnim ili prisilnim ispitivanjem vibracija, smicanjem, kompresijom ili elongacijom. Ovo svojstvo posjeduju viskoelastični materijali [57].

Mjerenje dinamičkog modula je metoda koja obećava, budući da omogućava monitoring i opsega i stope izlječenja. Ova metoda, temeljena na promjenama rezonantnih frekvencija, pokazala se dobra u promatranju oštećenja materijala kod ciklusa smrzavanja i odmrzavanja. Koristi se za mjerenje opsega i stope samozacjeljivanja u ispucanom betonu kada se izlječenje može promatrati kao redukcija štete u materijalu [18, 58].

Napravljen je niz ispitivanja na ECC uzorcima dimenzija 230x76x13 mm, podvrgnutim različitim razinama deformacija naprezanja u rasponu od 0 do 4% pod utjecajem jednoosne napetosti, nakon čega slijedi rasterećenje. Rezultati potvrđuju vezu vlačnih naprezanja i promjene u rezonantnoj frekvenciji. Na *Slika 31. (a)* i *Slika 31. (b)* se može vidjeti rezonantna frekvencija kao funkcija prethodno nanesenog vlačnog naprezanja te kao funkcija broja pukotina [18].



Slika 31.(a) Rezonantna frekvencija kao indikator unutrašnjeg oštećenja - Rezonantna frekvencija kao funkcija unaprijed nanesenog vlačnog naprezanja [18]



Slika 31.(b) Rezonantna frekvencija kao indikator unutrašnjeg oštećenja - Rezonantna frekvencija kao funkcija broja pukotina [18]

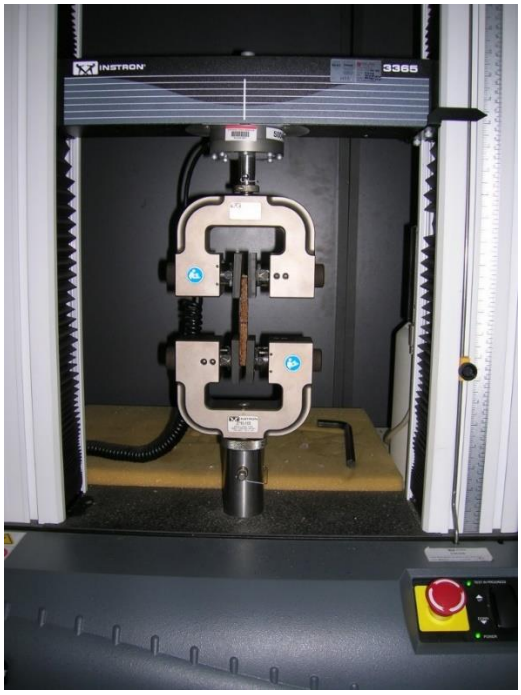
Rezonantna frekvencija se normalizira na nultom naprezanju. Promatrajući *Slika 31.*, može se uočiti bilinearna veza između rezonantne frekvencije i deformacije vlačnih naprezanja ili broja pukotina. Ispod 1% naprezanja vidljiv je oštar pad vrijednosti rezonantne frekvencije kod vlačnog naprezanja ili broja pukotine, a iznad 1% se oštrina pada smanjuje. Bilinearna veza se može pripisati povećanju broja pukotina ili povećanju širine višestrukih mikropukotina kod niske razine naprezanja, dok je porast broja pukotina u postojanom stanju (širina pukotine 50 μm) uočen nakon vrijednosti od 1% naprezanja. Iz ovih se rezultata može ocijeniti oštećenje nastalo u materijalu [18].

Nusit i suradnici [59] su ispitivali dinamički odgovor cementno stabiliziranog kolnika pomoću ove metode. Istraživanjem su došli do zaključka da se cementno stabiliziran kolnik ponaša kao elastični materijal pri vrijednostima od 45-105 mikronaprezanja i to zato što dinamički modul nije pod utjecajem promjena u rasponu dinamičkih naprezanja ili magnitude cikličkih naprezanja. Također je utvrđeno da na dinamički modul cementno stabiliziranog kolnika značajno utječu količina cementa i vrijeme liječenja. Dinamički modul se može povećati sa 17% na 46% ako se doda 2% cementa u stabilizirani materijal. Uzorci stari 28 dana imaju otprilike 16% veći dinamički modul od uzoraka starih sedam dana. Valja spomenuti i da je dinamički modul cementno stabiliziranog kolnika veći od elastičnog modula mjerenog monotonim testom kompresije.

6.2. Ispitivanje jednoosne vlačne čvrstoće

Testiranje vlačne čvrstoće je jedan od fundamentalnih inženjerskih testova kod kojeg se kontrolira veličina vlačnog naprezanja dok ne dođe do loma. Svojstva koja se mogu direktno izmjeriti jesu: granična vlačna čvrstoća, čvrstoća loma, maksimalno produljenje elementa te redukcija površine presjeka. Indirektno se mogu odrediti Youngov modul elastičnosti, Poissonov koeficijent, granica tečenja i karakteristike stvrdnjavanja [60].

Jedno od najvažnijih obilježja ECC materijala jest ojačana vlačna čvrstoća. Kako bi se moglo procijeniti kvalitetu samozacjeljivanja ovih materijala, razina oporavljenih mehaničkih svojstava se mjeri pod jednoosnim vlačnim opterećenjem. Prvo se materijal napreže na unaprijed određene nivoe naprezanja, nakon čega slijedi rasterećenje. Nakon što se element izloži ljekovitoj sredini, uzorak se ponovno optereti direktnim naprezanjem kako bi se analizirala veličina oporavka vlačne čvrstoće, krutosti i kapaciteta naprezanja u ECC u uređaju kao na *Slika 32*.

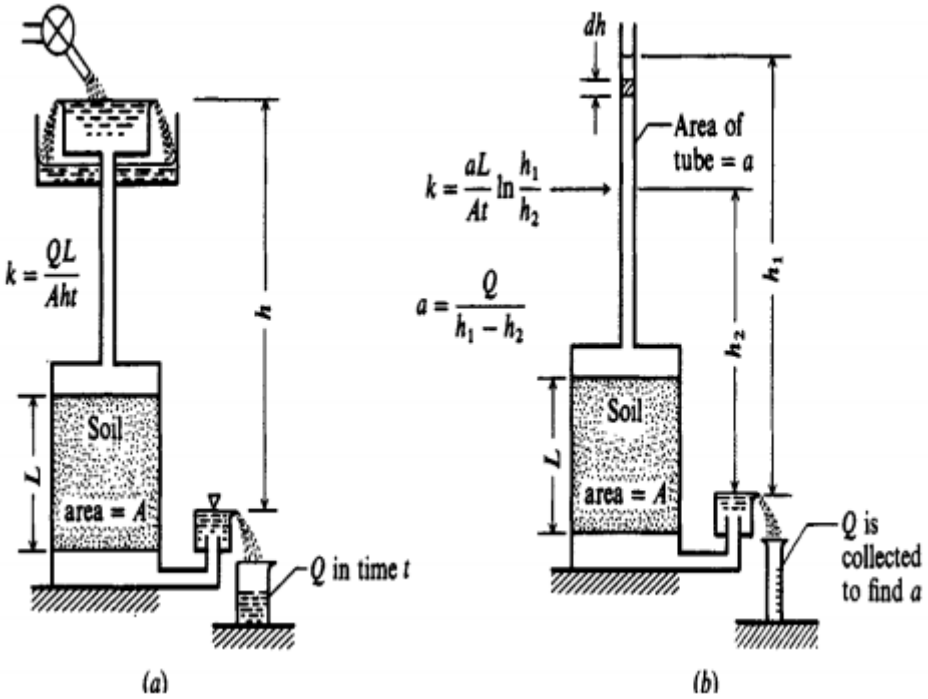


Slika 32. Uređaj za ispitivanje vlačne čvrstoće [62]

Dobivena svojstva se uspoređuju sa svojstvima uzorka prije bilo kakvog oštećenja i s onima nakon oštećenja, ali bez ljekovitog tretmana [18].

6.3. Test vodopropusnosti

Ovaj test se radi kako bi se ispitala transportna svojstva, kao i koeficijent propusnosti za neraspucani, raspucani ili oštećeni te regenerirani uzorak. Za izvesti ovaj pokus, koriste se dvije postavke: test padajuće glave za uzorke s malom propusnošću te test konstantne glave za uzorke kod kojih se zapravo ne može napraviti test padajuće glave zbog prevelike propusnosti uzrokovane velikom širinom pukotina [18]. Postavke možemo vidjeti na *Slika 33*.



Slika 33. Postavke testa vodopropusnosti, (a) test konstantne glave, (b) test padajuće glave [57]

Propusnost uzorka kod ispitivanja konstantne glave se može odrediti prema jednadžbi (1), a propusnost uzorka kod ispitivanja testa padajuće glave prema jednadžbi (2).

$$k = \frac{Q \cdot L}{A \cdot h \cdot t} \qquad (1)$$

$$k = \frac{a \cdot L}{A \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \qquad (2)$$

$k - koeficijent\ propusnosti$

$a - površina\ cijevi$

$L - debljina\ uzorka\ u\ smjeru\ toka$

$A - površina\ poprečnog\ presjeka\ podložnog\ protoku$

$t - vrijeme\ trajanja\ testa$

$h_1 - početna\ hidraulična\ glava$

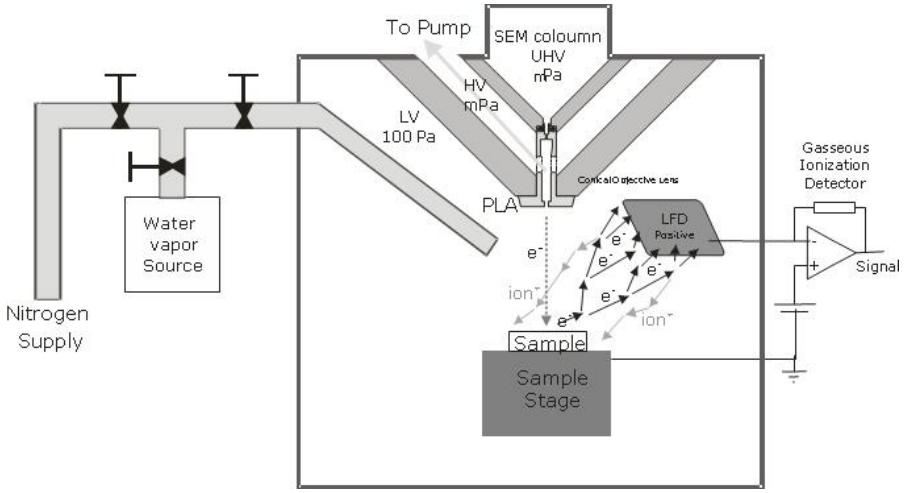
$h_2 - završna\ hidraulična\ glava$

$Q - volumen\ tekućine\ koja\ prođe\ kroz\ uzorak\ tijekom\ trajanja\ testa.$

Test padajuće glave se uglavnom koristi za $k < 10{\sim}5\ {}^{m}/_{s}$ (kohezivna tla), dok se test padajuće glave uglavnom koristi za manje kohezivna tla. Vrijednost koeficijenta k je, osim laboratorijski, potrebno provjeriti i terenski, jer je vrijednost na terenu do dva puta veća nego u laboratorijskim uvjetima. Testovi propusnosti se obično provode na uzorcima tla kako bi se procijenio koeficijent propusnosti i pri tome se nastoje zbiti na gustoću jednaku onoj na terenu [56].

6.4. Mikroskopska opažanja i analize

Uspjeh liječenja ovisi o tipu produkta samoliječenja nastalog u pukotinama materijala. Analiza produkata se može obaviti pomoću elektronskog mikroskopa za skeniranje okoline (ESEM) i rendgenske energetske disperzijske spektroskopije (XEDS). Ovim metodama se mogu dobiti kristalna i kemijska svojstva produkta samoliječenja [18].

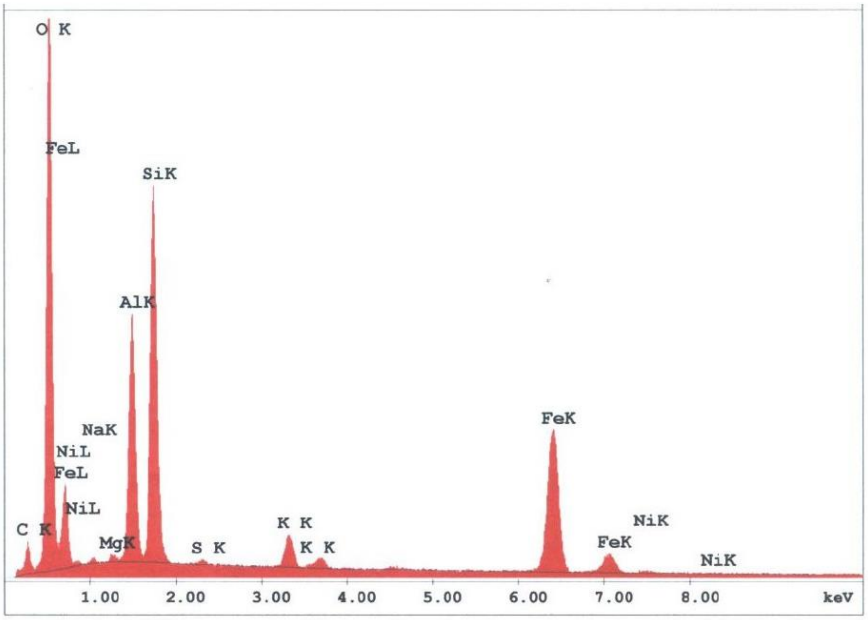


Slika 34. Shematski prikaz ESEM [63]

ESEM koristi skeniranu elektronsku zraku i elektromagnetske leće za fokusiranje i usmjeravanje snopa na površinu uzorka. Vrlo mala točka se skenira u rasterskom obliku preko

malog područja uzorka. Elektroni snopa međusobno djeluju s površinskim slojem uzorka i stvaraju različite signale koji se prikupljaju odgovarajućim detektorima. Izlaz ovih detektora putem odgovarajućih uređaja modulira zaslon monitora tako da formira sliku koja odgovara malom rasteru i informacijama, piksel po piksel [62].

XEDS se oslanja na interakciju izvora rendgenske pobude i uzorka. Njegove karakterizacijske mogućnosti su posljedica temeljnog načela da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja omogućava jedinstveni skup maksimuma u njegovom spektru elektromagnetske emisije, a to je ujedno i glavno načelo spektroskopije [64].



Slika 35. Primjer XEDS spektra za sferu bogatu metalom [63]

7. Metoda liječenja bakterijama

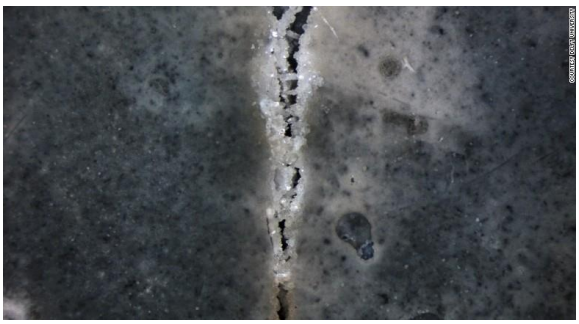
7.1. Uvod u samozacjeljivanje betona s bakterijama

U prethodnim ulomcima su ukratko opisane metode samozacjeljivanja betona za autogeni te za autonomni beton. Metoda liječenja bakterijama spada u autonomne metode liječenja betona te će biti malo opširnije opisana nego dosadašnje metode.

Već je zaključeno kako je potrebno težiti očuvanju okoliša, kvalitetnijim građevinskim materijalima i smanjenjem potrebe za intervencijama na konstrukciji, a da sve to bude financijski isplativo. Znanstvenici s Delft University, predvođeni profesorom Henk Jonkersom su, osmislivši „Bio-beton“, gdje se koriste bakterije za regeneraciju nastalih pukotina, nastojali interdisciplinarnim pristupom postići najbolji rezultat. Potvrda da su na dobrom putu je činjenica da je tehnologija liječenja bakterijama bila finalist inicijative EPO-a „European Inventor Award 2015“.

Postaja za spasioce na jezeru u Nizozemskoj je prva građevina izvedena uporabom ove tehnologije. S obzirom na lokaciju, konstrukcija je podložna varijabilnim vremenskim uvjetima i uvjetima okoliša, a sama tehnologija se pokazala uspješnom [86]. Stanje pukotina i njihov stupanj regeneracije možemo vidjeti na *Slika 36.*, *Slika 37.* i *Slika 38.*

Slika 36. Pukotina na konstrukciji (stanje prije liječenja bakterijama) [86]



Slika 37. Stanje pukotine nakon 28 dana [86]

Slika 38. Stanje pukotine nakon 56 dana [86]

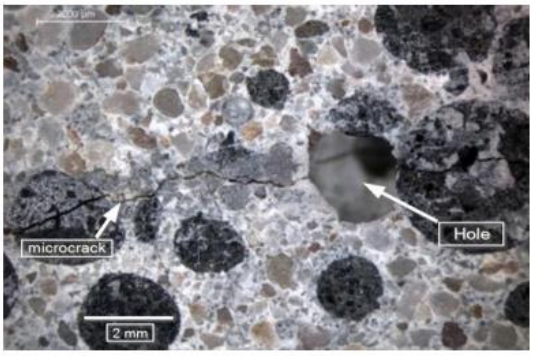
U ovom trenutku potencijalno najveći problem predstavlja trošak proizvodnje ovakvog betona, budući da je cijena otprilike 2 puta veća (70-80 € / m^3) od cijene proizvodnje "standardnog" betona. Dakle, ovakav beton je u ovom trenutku isplativo koristiti eventualno gdje je velika fluidopropusnost, što će uzrokovati ubrzanu koroziju čelika u betonu, a to su uglavnom neke podzemne ili podvodne konstrukcije. Dio problema je visoka cijena hranjive tvari - kalcijevog laktata. Međutim, već se testiraju alternativna rješenja kalcijevom laktatu bazirana na šećeru, što bi trebalo smanjiti trošak proizvodnje ovakvog betona i učiniti ga dostupnijim [86]. Osim same cijene, problem u prihvaćanju ove metode (ili bilo koje druge metode samozacjeljivanja) može biti "nespremnost" ljudi da prihvate novo i nepoznato. Za očekivati je kako će ovakve tehnologije puno prije biti prihvaćene na liberalnijim tržištima te bogatijim državama koje su spremne izdvojiti veće svote novca, ali i preuzeti određeni poslovni rizik. S druge strane, u siromašnijim državama je za očekivati kako će ovakva tehnologija ipak doći nešto kasnije, vjerojatno kada se tehnologija pokaže gotovo potpuno pouzdana. Imajući na umu da je projektirani životni vijek konstrukcija 50 godina, trebat će određeni vremenski period da se potvrdi učinkovitost ovakve tehnologije. Stoga, treba educirati i poticati struku da prihvaća nove ideje, iako u početku zahtijevaju veća ulaganja, obzirom da se na dulje vrijeme mogu pokazati ekonomski isplativije, ekološki prihvatljivije, ali i sigurnije.

7.2. Mehanizam samozacjeljivanja betona s bakterijama

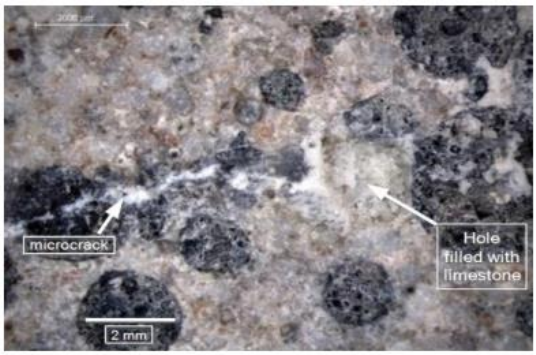
Premda betonska matrica na prvi pogled djeluje kao iznimno nepogodna podloga za život, budući da se radi o vrlo suhom i iznimno alkalnom području, postoje prirodni sustavi sa sličnim uvjetima gdje su se bakterije uspjele razmnožiti. Sa stajališta mikrobiologije, beton, kao stanište posebne vrste bakterija, uopće nije neobičan. Za preživljavanje na područjima s nepovoljnim životnim uvjetima (manjak hrane ili vode, previsoke ili niske temperature), bakterije tvore spore [88]. Spore su posebne tvorbe koje mogu razviti uglavnom jednostanični

organizmi, poput bakterija ili algi te im omogućavaju preživljavanje u nepovoljnim uvjetima više godina, dok je poznato da neke bakterije na ovakav način mogu preživjeti i do 200 godina [88].

Bakterijske spore i kalcijev laktat mogu biti korišteni kao sredstva za samoliječenje (ljekovita sredstva), a tijekom procesa se ponašaju kao "prekursori". U ovom tehnološkom pristupu spore i kalcijev laktat bivaju pohranjeni u proširene glinene pelete sastavljene od pora i mjehurića. Pojavom pukotina, dolazi do pucanja glinenih peleta, pri čemu spore i kemijski prekursor izlaze van. Obzirom da je nastala pukotina, omogućen je ulazak vlage i kisika u materijal, pa se stvaraju uvjeti za razmnožavanje bakterija. Bakterije, kroz otprilike 7 dana stvaraju vapnenac koji zatvara pukotine, širine 0.5-0.8 mm [89, 90]. Neke pukotine do širine 0.2 mm se liječe autogeno, ali ona i ne pretpostavljaju neku veliku opasnost za konstrukciju. Bakterije mogu u potpunosti zaliječiti pukotine širine do 0.5 mm [89, 91]. Na *Slika 39.* i *Slika 40.* se može vidjeti stanje prije i poslije djelovanja bakterija.



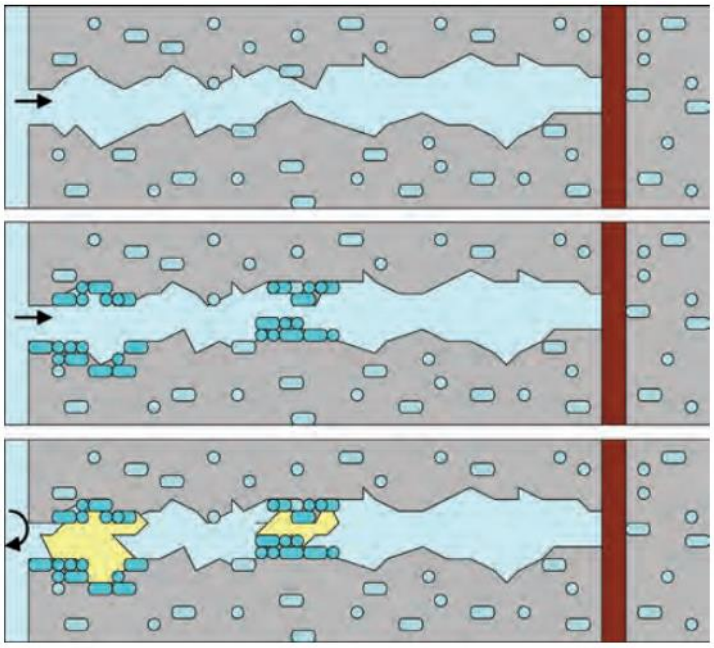
Slika 39. Stanje prije djelovanja bakterija



Slika 40. Stanje nakon djelovanja bakterija

Osim unosa bakterija za vrijeme spravljanja betona, može se djelovati i naknadno, nakon što je pukotina već nastala, tako da dođe u kontakt s površinom [87]. U istraživanjima je uočeno značajno smanjenje propusnosti betonske površine i brtvljenje pukotina, uslijed bakterijske kontroliranosti taloženja gustih slojeva kalcijevog karbonata [92, 93, 94]. Mehanizam taloženja bakterijski posredovanog kalcija zasnovan je na enzimskoj hidrolizi uree. U ovom procesu, reakcija uree ($CO(NH_2)_2$) i vode oslobađa CO_2 i amonijak (NH_3). Zbog visoke pK vrijednosti NH_3/NH_4^+, rezultat reakcije je povećanje pH vrijednosti te istodobna zamjena u karbonatnoj jednadžbi (CO_2 u HCO_3^- i $CO3_2^-$), što rezultira taloženjem kalcijevog karbonata ($CaCO_3$) kada postoji dovoljan broj iona kalcija (Ca^{2+}). Može li se ova tehnologija upotrijebiti da se zamiješa s betonskom smjesom i djeluje kao pravo ljekovito sredstvo, ili je namijenjeno samo kao

sredstvo regeneracije koje se mora nanijeti na površinu, treba detaljnije ispitati. U svakom slučaju, poželjno je da imobilizirana bakterija odmah počne taložiti minerale i brtviti pukotinu kada se ona stvori i voda krene ulaziti u materijal [87]. Shematski prikaz se može vidjeti na *Slika 41*.



Slika 41. Shematski prikaz liječenja imobiliziranim bakterijama [87]

Osim procesa hidrolize uree, da bi se stvorio karbonat, druga mogućnost je iskorištavanje ugljikovog dioksida dobivenog disanjem bakterija. Ovaj proces zahtijeva okoliš bogat kalcijem te s visokom pH vrijednošću. Potreba za visokoalkalnim okolišem je u tome što takav okoliš osigurava visoku razinu hidroksidnih iona odgovornih za spontanost reakcije [89]. Kod ovakvog pristupa, postoje sljedeće kemijske reakcije [96]:

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$$

$$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3.$$

Kalcijev laktat je hrana bakterijama unutar betona. U ovom procesu se događa metabolička konverzija kalcijevog laktata da se dobije kalcijev karbonat [89]. Kemijska jednadžba je sljedeća:

$$Ca(C_3H_4O_3)_2 + 6O_2 \rightarrow CaCO_3 + 5CO_2 + 5H_2O$$

Bakterija koristi kisik, vlagu i kalcijev laktat kako bi "iznijela" metaboličku reakciju te omogućila stvaranje kalcijevog karbonata. CO_2, koji nastaje kao produkt disanja bakterije, može reagirati s portlanditom u cementu ($Ca(OH)_2$), stvarajući još više vapnenca [95].

$$5CO_2 + 5Ca(OH)_2 \rightarrow 5CaCO_3 + 5H_2O.$$

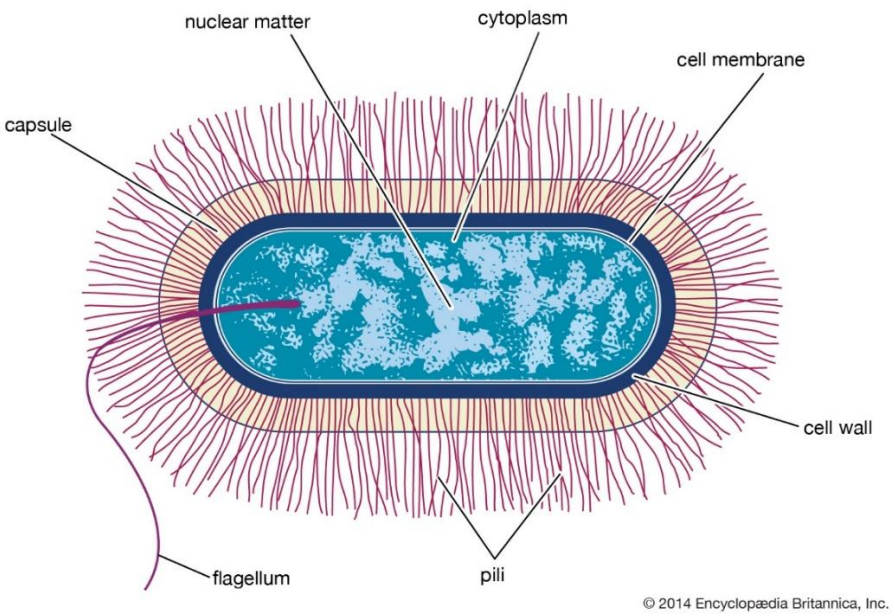
Iz ovih jednadžbi je vidljivo da je moguće stvaranje većih količina vapnenca i da se zapravo vrlo učinkovito može zabrtviti pukotine. Jedna molekula kalcijevog laktata može stvoriti jednu molekulu vapnenca, dok pet molekula ugljikova dioksida u reakciji s 5 molekula portlandita, stvara pet molekula vapnenca.

7.2.1. Izbor prikladnih vrsta bakterija

Da bi određena bakterija bila prikladna za korištenje, mora ispuniti određene kriterije. Prvi uvjet je da može preživjeti iznimno alkalnu okolinu (pH~12.8) tijekom miješanja betonske smjese. Drugi uvjet je da je klijanje spora omogućeno u, za njih, teškim uvjetima. Ustanovilo se da Genus Bacillus bakterija može ispuniti tražene uvjete. Ove gram-pozitivne bakterije imaju debelu stijenku, zbog čega spore mogu preživjeti teške uvjete [89]. Njihove spore mogu preživjeti do 200 godina. U poticajnim uvjetima (prisutnost vode, hranjivih nutrijenata i kisika) spore klijaju i rastu u vegetativno aktivne bakterijske stanice [97]. Osim spomenutih bakterija, postoje i druge vrste bakterija sposobne izdržati tražene zahtjeve [90]:

- Bacillus pasteurii,
- Bacillus subtilis,
- Bacillus sphaericus,
- Bacillus cohnii,
- Bacillus pseudofirmus i
- Bacillus halodurans.

Karakterističan izgled bakterije se može vidjeti na *Slika 42*.



Slika 42. Shematski prikaz strukture bakterije [98]

7.3. Proces enkapsulacije

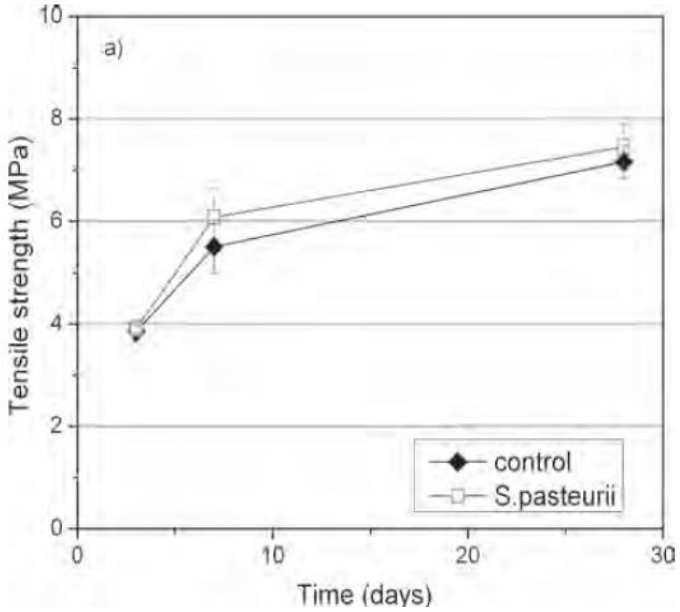
U prethodnom ulomku je spomenuto kako spore bakterija mogu preživjeti i više godina. Međutim, dodavanjem bakterija izravno u betonsku smjesu prilikom pravljenja betona, njihov se životni vijek smanjuje na jedan ili dva mjeseca. Razlog zašto se to događa nije sa sigurnošću utvrđen, međutim, smatra se da je uzrok tome hidratacija cementa, rezultirajući manjom širinom pora u matrici nego kod bakterijskih spora veličine 1 μm [96]. Drugi potencijalni problem jest kakav će utjecaj imati dodavanje bio-mineralnog prekursora izravno u betonsku smjesu, odnosno, hoće li negativno utjecati na betonska svojstva. Iz tog razloga je potrebno provesti proces enkapsulacije. Prema tome, glineni peleti moraju imati sljedeća svojstva prije nego se u njih smjesti ljekovito sredstvo [89]:

1) moraju biti sposobni izdržati rigorozan proces miješanja,
2) moraju biti dovoljno lomljivi kako bi se razbili tijekom stvaranja pukotina,
3) moraju se pravilno vezati s ostatkom paste,
4) moraju omogućiti širenje bakterija i kalcijevog laktata jednom kad se raspadnu i
5) moraju osigurati dobru termalnu izolaciju, nepropusnost vlage, otpornost na djelovanje vatre i neutralni pH.

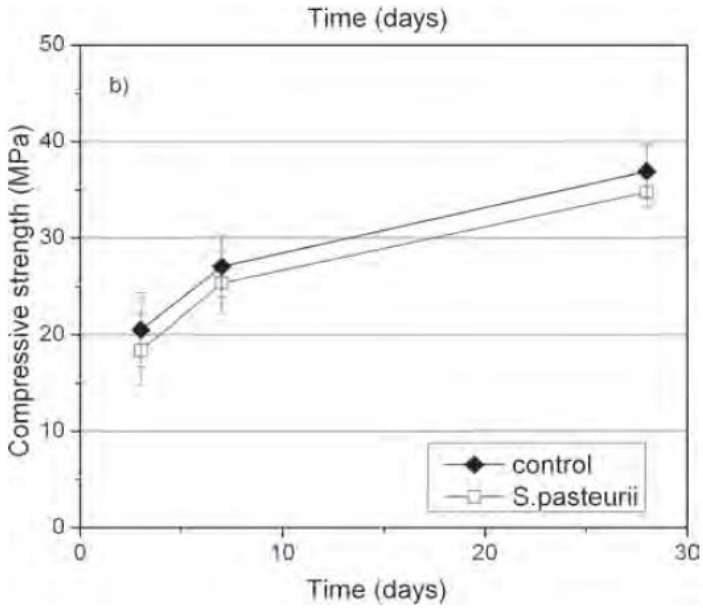
Peleti, osim što su sastavni dio betona, također su zaštita za ljekovito sredstvo [97]. Peleti su lagane tvorevine, veličine manje od 2 mm. Zagrijavaju se u rotacijskim pećima na temperaturi od 1000 °C, što im omogućava ekspanziju, ali i stvaranje sitnih pora i mjehurića kako bi se mogli smjestiti prekursori. Važno je naglasiti kako su potrebne adekvatne razine vlage i kisika za uzgoj bakterija, koji su odsutni tijekom procesa miješanja [89].

7.4. Eksperimentalni dokaz za samozacjeljivanje bakterijama u betonu

Metoda bakterija postaje sve popularnija i sve više znanstvenika se uključuje u istraživanje ove metode. Ukoliko bakterije i spojevi mineralnih prekursora nisu dio smjese prilikom pravljenja betona, već se nanose naknadno nakon što je nastalo oštećenje, u tom se slučaju ne može govoriti o pravom samozacjeljivanju. Stoga je bilo potrebno napraviti istraživanja da bi se otkrilo koje vrste bakterija su sposobne preživjeti, za njih, teške uvjete, kao što je opisano u poglavlju „*Izbor prikladnih vrsta bakterija*“, gdje su također i navedene vrste bakterija sposobne za korištenje kod ove metode. Dakle, prvo je odabran određen broj bakterija koje bi potencijalno mogle poslužiti svrsi. Odabrane su 4 vrste alkalofilnih bakterija roda „Bacillus“ i promatrane su na DSMZ (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures) u Braunschweigu. Znanstvenici su bakterije kultivirali, a zatim imobilizirali u betonu i cementnom kamenu, pri čemu se cement i voda dodaju u omjeru 2:1, bez dodavanja agregata, kako bi se testiralo kompatibilnost s betonom i potencijalom proizvodnje bakterije. Kao što je već spomenuto, idealno ljekovito sredstvo bi trebalo ispuniti određene kriterije, a jedan od njih je da neće negativno utjecati na karakteristike materijala. Kako bi se obavilo testiranje, gusta kultura „Sporosarcina pasteurii“ je dva puta oprana u vodi iz slavine te je broj bakterija u rezultirajućoj staničnoj suspenziji određen mikroskopskim pregledom prije nego su dodane u betonsku smjesu. Uzete su dvije serije po 9 čeličnih šipki, sastojaka vidljivih u *Tablica 4*. (jedne serija bez bakterija, druga s bakterijama) te su im ispitane tlačna, vlačna i savojna čvrstoća nakon 3,7 i 28 dana samozacjeljivanja, a rezultat ispitivanja je prikazan na *Slika 43*. i *Slika 44*. [87].



Slika 43. Savojna i vlačna čvrstoća kod kontrolnog i bakterijskog betona testirane nakon 3,7 i 28 dana. Vidljivo je da nema velikih razlika [87]

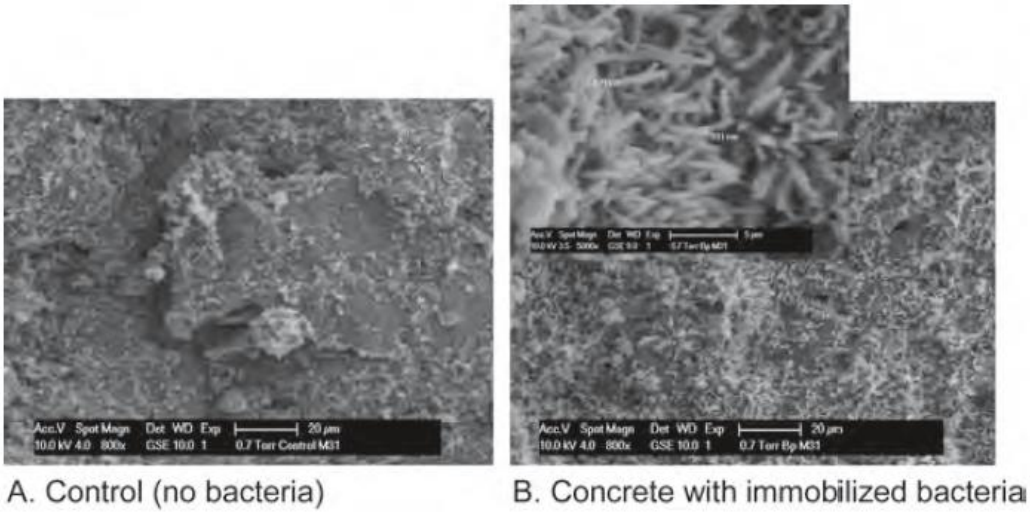


Slika 44. Tlačna čvrstoća kod kontrolnog i bakterijskog betona testirana nakon 3,7 i 28 dana. Vidljivo je da nema velikih razlika [87]

SASTOJAK	TEŽINA (g)
Cement (ENCI CEMI 32.5)	1170
Voda	585
Frakcija agregata (mm):	
4-8	1685
2-4	1133
1-2	848
0.5-1	848
0.25-0.5	730
0.125-0.25	396

Tablica 4. Masa sastojaka za izvedbu betonskih šipki (Napravljeno prema uzoru na [87])

Rezultati testa kompatibilnosti pokazuju da dodavanjem bakterija u koncentraciji od 10^9 cm^{-3} nema utjecaja na čvrstoću materijala. Štoviše, inkubacija dijelova cementnog kamena u mediju u kojem se ekstrakt kvasca i pepton (3 i 5g L^{-1}) dodani kao bakterijski izvor hrane, otkriveno je da se na betonu s dodanim bakterijama stvorila određena količina kristala slična kalcitu, dok kod betona bez bakterija to nije bio slučaj, što se može vidjeti na *Slika 45* [87].



Slika 45.(a) je slika betona bez bakterija i tu se ne vidi nastanak kalcita, dok je (b) s dodanim bakterijama i može se primijetiti nastanak kristala koji izgleda poput kalcita. [87].

7.5. Primjena tehnologije, prednosti i nedostatci

Primjena ovakvog betona je moguća u više slučajeva [89]:

- u cementnom mortu,
- proizvodnji opeke,
- dugotrajnim i izdrživim cestovnim konstrukcijama,
- sprečavanju erozije rastresitih pijesaka i
- kod izgradnje jeftinih kuća visokih čvrstoća.

Iako se u ovom trenutku tehnologija provodi vrlo rijetko zbog nedovoljno provedenih istraživanja i nepoznavanja tehnologije, kao i visoke početne cijene, za očekivati je da će se u budućnosti ova tehnologija koristiti za navedene slučajeve, ali i da će se područje primjene još više proširiti kako bude raslo znanje i kako se prikupi više podataka.

Kao i svaka druga tehnologija, tako i ova ima svoje prednosti i nedostatke. Kao što je već spomenuto, moguće je samostalno brtvljenje pukotina u betonu i to je iznimno korisno u situacijama kada pukotine nastanu na teško dostupnim mjestima. Zatvarajući pukotine, onemogućava se ulazak kisika i vlage u materijal, a time se sprečava i korozija armature. Također, ova tehnologija je „eco-friendly“ jer se njome smanjuje emisija ugljikova dioksida. Naposljetku, ova metoda omogućava bolju budućnost betonu kao materijalu, s obzirom na to da konstrukciji može omogućiti veću čvrstoću i trajnost, što može posebno biti važno za spomenike i neke druge monumentalne građevine kod kojih postoji naglašena zabrinutost za njihovu postojanost. Nažalost, nedostatci su trenutno takvi da onemogućavaju širu primjenu tehnologije. Korištene čestice gline zauzimaju i do 20% volumena betona, pri čemu se smanjuje količina agregata što uzrokuje pad tlačne čvrstoće za otprilike 20-25%. Uz to, ovakav beton se trenutno ne može koristiti kod gradnje nebodera, iako se očekuje da bi daljnji razvoj tehnologije trebao i to omogućiti. Osim navedenih nedostataka, treba navesti i cijenu. Već je spomenuto kako se kao ljekovito sredstvo koristi kalcijev laktat, čija je cijena nabave visoka [89]. Stoga, izvedba ovakvog betona je i dvostruko skuplja od klasičnog betona, kao što je navedeno u poglavlju „*Uvod u samozacjeljivanje betona s bakterijama*“.

Iz ovog istraživanja se može zaključiti da alkalootporne, sporoformne bakterije dodane u cementnu pastu su sposobne proizvesti minerale kada je dostupan prikladan izvor prehrane. Mehanizam produkcije bakterijskih minerala je vjerojatno metabolički posredovan. Kako bakterija metabolizira dostupni ugljični izvor (ekstrakt kvasca i pepton) pod alkalnim uvjetima se stvaraju karbonatni ioni koji se taložе i imaju pristup kalcijevim ionima u betonskoj matrici. Stvoreni kalcijevi ioni na pojedinim mjestima mogu biti u visokim koncentracijama te se na takvim mjestima stvaraju karbonatni kristali. U opisanom pokusu, bakterijski izvor hrane nije bio dio betonske matrice, već dio medija, stoga je napravljeno novo istraživanje u kojem je ispitana kompatibilnost betona i različitih organskih sastojaka. Svi izabrani sastojci su dodani u betonsku smjesu u koncentraciji 0.5% mase cementa. Nakon 28 dana liječenja, pokazalo se da su neki sastojci bolje kompatibilni s betonom u odnosu na druge sastojke, što se može vidjeti u *Tablica 5*.

Vrsta betona	**Vlačna čvrstoća (Mpa)**	**Tlačna čvrstoća (Mpa)**
Kontrolni beton	7.78 ± 0.38	31.92 ± 1.98
Na-aspartat	7.33 ± 0.37	33.69 ± 1.89
Na-glutamat	7.16 ± 0.19	28.52 ± 3.56
Na-poliakrilat	6.42 ± 0.47	20.53 ± 4.50
Na-citrat	3.48 ± 1.72	12.68 ± 1.82
Na-glukonat	0	0
Na-askorbat	0	0

Tablica 5. Savojno-vlačna i tlačna čvrstoća kod kontrolnog betona i različitih organsko-karbonskih betona nakon liječenja od 28 dana. (Napravljeno prema uzoru na [87])

Promatrajući rezultate iz tablice, može se primijetiti da ne postoji velika razlika u rezultatima između kontrolnog betona i betona s udjelom aminokiselina. Kod poliakrilne i citratne kiseline uočavamo značajniji gubitak čvrstoće, dok kod glukonske i askorbinske kiseline nije razvijena nikakva čvrstoća [87].

7.6. Zaključak i buduća perspektiva metode

Kod ove metode je rađeno više istraživanja, bilo primjenom bakterijske metode na već nastale pukotine ili kao dodatak prilikom izvedbe betonske smjese. U slučaju kada se bakterije

nanose naknadno, dokazan je pozitivan utjecaj bakterija na zatvaranje pukotina, međutim, taj postupak ne možemo u potpunosti smatrati autonomnim liječenjem, budući da se u tehnologiji primjene ne razlikuje previše u odnosu na klasično saniranje pukotine, a upravo je to cilj autonomnog liječenja – eliminirati potrebu za ljudskom intervencijom prilikom sanacije pukotina. S druge strane, napravljena su i istraživanja kada se bakterija direktno unosi u betonsku smjesu. Pokazano je da imobilizirane bakterije posreduju u taloženju minerala te da ne utječu negativno (kao ni njihova "hrana") na čvrstoću betona. To je u svakom slučaju dobar znak i predstavlja potencijalan uspjeh za ovu metodu. Međutim, potrebno je napraviti mnogo više istraživanja kako bi se mogli izvući bolji i detaljniji zaključci vezani za ovu metodu. Još uvijek se ne zna dovoljno dobro hoće li taloženje minerala biti dovoljno učinkovito za brtvljenje pukotina, odnosno, kakva će biti propusnost vode kroz pukotine, što je bitno svojstvo kada se u vidu ima korozija armature. Nameće se pitanje i o vrsti bakterije koja će se upotrijebiti, jer kako je već navedeno, bakterije ulaze u, za njih, vrlo nepovoljne životne uvjete. Kad bakterije prežive takve uvjete, ostaje pitanje koliko vremena će one biti spremne aktivirati se, može li se očekivati da će u 30.-oj godini životnog vijeka neke konstrukcije, prilikom nastanka pukotine, bakterija biti sposobna taložiti potrebne minerale za brtvljenje nastale pukotine. Ipak, od bakterija se očekuje da "žive" koliko je i projektirani vijek građevine. Osim toga, postoje i brojne druge autonomne i autogene metode liječenja koje se mogu pokazati tehnički bolje od ove metode, ali i financijski isplativije. Naravno, u ovom trenutku je problem i cijena ovakvog betona. Dva puta je skuplji od "običnog" betona, a još uvijek nema garancije za njegovo djelovanje. Dok se ne pronađe alternativa kalcijevom laktatu, nije vjerojatno da ćemo svjedočiti značajnijoj primjeni ove metode. Premda u ovome trenutku postoji određeni broj nepoznanica i novac potencijalno može predstavljati problem, vjerujem da će se ova metoda naći u svakodnevnoj primjeni u građevinarstvu.

8. Generalni zaključak

U ovom preglednom radu, obrađene su autogene i autonomne metode samoliječenja betona. Proučavajući ove metode, možemo primijetiti kako je općenito polučen uspjeh. Naravno, neke metode obećavaju više, budući da su financijski pristupačnije ili jednostavno daju bolje rezultate u vidu regeneracije pukotina ili očuvanja mehaničkih karakteristika materijala. Međutim, niti jedna od metoda nije još uvijek istražena dovoljno, stoga je nezahvalno davati procjene koja će se od njih pokazati najboljom ili prognozirati točan period kada će pojedina metoda krenuti u široku upotrebu. Također, ne postoji garancija da će samozacjeljujući beton zaživjeti za vrijeme naše generacije, iako to možemo uzeti kao vrlo vjerojatan scenarij, a više je razloga za to. Na tržištu se pojavljuju novi materijali, sve se više vodi računa o okolišu, nastoji se maksimalno smanjiti financijske gubitke i racionalizirati proizvodnju i usluge. Stoga je neupitno da se beton kao materijal mora promijeniti jer bi kroz skorije vrijeme mogao izgubiti ulogu primarnog građevinskog materijala. Samozacjeljivanje betona je korak prema tome. Implementacijom ovakvog betona, nebitno s kojom metodom liječenja, moći će se raditi trajnije konstrukcije, ekološki prihvatljivije i smanjit će se potreba za ljudskom intervencijom prilikom sanacije. Tehnologija i znanost svake godine enormno napreduju i za vjerovati je kako ćemo u skorije vrijeme imati prilično realna i kvalitetna istraživanja u ovom području koja će moći potkrijepiti tezu o kvaliteti ovakvog betona, ali i istraživanja koja će nam dati jasnije i preciznije podatke koji su nam nužni da bi se ova tehnologija mogla široko koristiti. Potvrdom uspješnosti i primjenjivosti tehnologije, za očekivati je da će se više proizvođača betona uključiti u proces proizvodnje i samozacjeljujući beton uključiti u svoju standardnu ponudu. Zbog zakona tržišta, ovakav beton će postati financijski isplativ te će vjerojatno s vremenom istisnuti klasični beton. Međutim, dug je put dok se to ne dogodi. Puno stvari je još potrebno istražiti i ponuditi odgovore. Osim toga, tehnologiju treba približiti ljudima, budući da je ona još nepoznanica velikom broju ljudi, pa i samim građevinarima.

9. Literatura

1. Harapin, A. i Radnić, J. (2015) *Betonske konstrukcije 1*, Interna skripta.
2. Han, B. et al. (2017) *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. Springer Nature Singapore Pte Ltd.
3. Schlangen, E., i Sangadji, S. (2013) *Addressing infrastructure durability and sustainability by self healing mechanisms—recent advances in self healing concrete and asphalt. Procedia Eng*. 54, 39–57.
4. Tportal (2017) *Građevinski materijali koji su bolji od klasičnog betona*. Dostupno na: https://www.tportal.hr/biznis/clanak/gradevinski-materijali-koji-su-bolji-od-klasicnog-betona-20171120 (10.04.2020).
5. Gromicko, N. i Shepard, K. (2016) *The History of Concrete.* International Association of Certified Home Inspectors, Inc.
6. Pepin, R. (2017) *The History of Concrete*. Dostupno na: https://www.giatecscientific.com/education/the-history-of-concrete/ (10.04.2020.)
7. Avner, U. (2018) *NABATAEANS IN THE EILAT REGION, THE HINTERLAND OF AILA.* 30, 597-644.
8. Weaver, B. (2020) *The History of Concrete*. Dostupno na: https://www.bigrentz.com/blog/the-history-of-concrete (10.04.2020.)
9. Blažina, B. *Svjetsko čudo: Velika piramida u Gizi*. Dostupno na: https://povijest.hr/drustvo/gradjevine/svjetsko-cudo-velika-piramida-u-gizi/ (10.04.2020.).
10. Swedish Nomad (2019) *22 Interesting facts about the Great Wall of China*. Dostupno na: https://www.swedishnomad.com/great-wall-of-china-facts/ (10.04.2020.).
11. Rolling Rome. *10 FACTS ABOUT THE PANTHEON*. Dostupno na: https://romeonsegway.com/10-facts-about-the-pantheon/ (10.04.2020.).
12. Juradin, S. *Beton uvod*, Građevinski materijali 1.
13. Mishra, G. *Compressive Strength of Concrete -Cube Test, Procedure, Results*. Dostupno na: https://theconstructor.org/concrete/compressive-strength-concrete-cube-test/1561/ (14.04.2020.).
14. Ukarinczyk, V. (1994) BETON Struktura, Svojstva, Tehnologija: Deformacije betona. Zagreb: ALCOR.
15. Gukov, I. (2017) *Betonske konstrukcije 1*, Predavanja.

16. Holcim. *Pukotine u betonu*. Dostupno na: https://www.holcim.hr/proizvodi-i-usluge/transportni-betoni/uradi-sam/pukotine-u-betonu (15.04.2020.).
17. Zajc, A. (2005) *Pukotine u betonu*. Dostupno na: https://korak.com.hr/korak-012-prosinac-2005-pukotine-u-betonu/ (15.04.2020.)
18. Li, V.C. i Yang, E-H. (2007) *Self Healing in Concrete Materials*. U: van der Zwaag, S. (ur.), *Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries*. Springer, 161-193.
19. ZNANO.ST (2015) *Pukotine u betonu zarastaju same od sebe.* Dostupno na: http://znano.st/znanost-tehnologija-i-energija/2/bionicki-udovi-i-egzoskeletoni-cekaju-zivcane-stanice/1838 (15.04.2020.)
20. Termkhajornkit, P., Nawa, T., Yamashiro, Y. i Saito, T. (2009) *Self-healing ability of fly ash-cement systems. Cement Concr. Compos.* 31 (3), 195–203.
21. Yang, Y., Lepech, M.D., Yang, E. i Li, V.C. (2009) *Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles. Cem. Concr. Res.* 39(5), 382–390.
22. Granger, S., Loukili, A., Pijaudier-Cabot, G. i Chanvillard, G. (2007) *Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: mechanical tests and acoustic emission analysis. Cem. Concr. Res.* 37 (4), 519–527.
23. Homma, D., Mihashi, H. i Nishiwaki, T. (2009) *Self-healing capability of fibre reinforced cementitious composites. J. Adv. Concr. Technol.* 7 (2), 217–228.
24. Van Tittelboom, K., De Belie, N., Van Loo, D. i Jacobs, P. (2011) *Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. Cement Concr. Compos.* 33 (4), 497–505.
25. Joseph, C., Jefferson, A.D., Isaacs, B., Lark, R. i Gardner, D. (2010) *Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials. Mag. Concr. Res.* 62(11), 831–843.
26. Otsuki, N., Hisada, M., Ryu, J. i Banshoya, E. (1999) *Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition. Concr. Int.* 21 (3), 58–63.
27. Jonkers, H.M., Thijssen, A., Muyzer, G., Copuroglu, O. i Schlangen, E. (2010) *Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. Ecol. Eng.* 36 (2), 230–235.
28. Kuang, Y.C. i Ou, J.P. (2008) *Self-repairing performance of concrete beams strengthened using superelastic SMA wires in combination with adhesives released from hollow fibers. Smart Mater. Struct.* 17 (2), 25020.

29. Granger, S., Loukili, A., Pijaudier-Cabot, G. i Chanvillard, G. (2005) *Mechanical Characterization of the Self-Healing Effect of Cracks in Ultra High Performance Concrete.*
30. Ter Heidi N., Schlangen E., van Breugel K. (2006) *Experimental study of crack healing of early age cracks*. U: *Proceedings of Knud Hojgaard Conference on advanced cement-based materials: research and teaching*. Lyngby, Denmark.
31. Grgas, G. (2018) Sporna elektrana: Kako su lokalci zaustavili projekt Vis Viva, vrijedan milijardu eura. Dostupno na: https://novac.jutarnji.hr/aktualno/sporna-elektrana-kako-su-lokalci-zaustavili-projekt-vis-viva-vrijedan-milijardu-eura/8096837/ (18.05.2020.)
32. Luzar, I. (2020) Volkswagen počeo pregovore o isplati odšteta njemačkim kupcima dizelskih vozila. Dostupno na: https://www.telegram.hr/biznis-tech/afera-dieselgate-volkswagen-poceo-pregovore-o-isplati-odsteta-njemackim-kupcima-dizelskih-vozila/# (18.05.2020.)
33. Hart, Stuart.L. (1997) *Beyond Greening: Strategies for a Sustainable World*. *Harvard Business Review*, 75 (1), 66.
34. Van Breugel, K. (2007) *Is there a market for self-healing cement-based materials. The First International Conference on Self-healing Materials.* 1–9.
35. Amiri, M., Majrouhi Sardroud, J. i Pahlaviani, A. (2018) *Self-healing Concrete and Environmental Health*. International Journal of Epidemiologic Research. 5. 107-112. 10.15171/ijer.2018.23.
36. Ter Heide, N. (2005) Crack healing in hydrating concrete. Masters disertacija. Delft: Delft University of Technology.
37. Reinhardt, H. i Joos, M. (2003*) Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. J cement concrete*. Res 33, 981–985.
38. Edvardsen, C. (1999) *Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. ACI Mater. J.* 96 (4), 448–454
39. Clear, C.A. (1985) *The effects of autogenous healing upon the leakage of water through cracks in concrete*. U: *Cement and Concrete Association Technical Report.* 559, 28.
40. Joos, M. (2001) *Leaching of concrete under thermal influence*. *Otto-Graf-J* 12, 51–68.
41. Hannant, D.J. i Keer, J.G. (1983) *Autogenous healing of thin cement based sheets*. *Cement Concrete Res* 13, 357–365.

42. Farage, M.C.R., Sercombe, J. i Galle C. (2003) *Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300◦C. J Cement Concrete Res* 33, 1047–1056.
43. Schiessl, P. i Brauer, N. (1996) Influence of autogenous healing of cracks on corrosion of reinforcement. In: Proceedings on durability of building materials and components 7. Stockholm, Sweden. 19-23.
44. Jacobsen, S., Marchand J. i Homain H. (1995) *SEM observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concrete. J Cement Concrete Res* 25, 1781–1790.
45. Gradimo. (2008) *Beton jeftin i dostupan*. Dostupno na: https://www.gradimo.hr/ostalo/beton-jeftin-i-dostupan/21894/ (20.04.2020.)
46. He, H., Guo, Z.Q., Stroeven, P. i Stroeven, M. (2007) *Self-healing capacity of concrete–computer simulation study of unhydrated cement structure. Image Anal. Stereol.* 26, 137–144.
47. Li, V.C. i Herbert, E. (2012) *Robust Self-Healing concrete for sustainable infrastructure. J. Adv. Concr. Technol.* 10 (6), 207–218.
48. Ahn, T-H., Kishi, T. (2010). *Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures*, 8 (2), 171-186.
49. Huang, H.L., Ye, G. i Damidot, D. (2014) *Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials. Cem. Concr. Res.* 60, 68–82.
50. Jiang, Z.W., Li, W.T. i Yuan, Z.C. (2015) *Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials. Cement Concr. Compos.* 57, 116–127.
51. Dokoza, M. (2017) Dominacija cestovnog prijevoza. Dostupan na: https://www.fpz.unizg.hr/prom/?p=7497 (31.05.2020.)
52. Tabakovic, A. i Schlangen, E. (2015) *Self-Healing Technology for Asphalt Pavements.* 10.1007/12_2015_335.
53. Bazin, P. i Saunier, J.B. (1967) *Deformability, fatigue and healing properties of asphalt mixes. Intl Conf Struct Design Asphalt Pvmts*.
54. Daniel, J.S. i Kim, Y.R. (2001) *Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of asphalt mixtures. J. Mater. Civ. Eng*. 13 (6), 434–440.
55. Muhammad, N., Shafaghat, A., Keyvanfar, A., Abd Majid, M.Z., Ghoshal, S., Yasouj, S., Ganiyu, A., Kouchaksaei, M., Taheri, M., Kamyab, H., Rezazadeh Shirdar, M. i Mccaffer, R. (2016). *TESTS AND METHODS OF EVALUATING SELF-HEALING*

EFFICIENCY OF CONCRETE: A REVIEW. *Construction and Building Materials*. 1123-1132.

56. Al-Hadidi, M. (2013). *Reduce the Required time For Measuring the Permeability of Clayey Soils by Using New Manufactured Cell*.
57. Wikipedia. (zadnja izmjena: Travanj, 2020.) *Dynamic modulus*. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_modulus (02.05.2020.).
58. Yang, Y., Lepech, M. i Li, V.C. (2005) *Self-healing of ECC under cyclic wetting and drying*. U: *Proceedings of international workshop on durability of reinforced concrete under combined mechanical and climatic loads*. Qingdao, China.
59. Nusit, K., Jitsangiam, P., Kodikara, J., Bui, H. i Leung, G. (2015). *Dynamic Modulus Measurements of Bound Cement-Treated Base Materials. Geotechnical Testing Journal.* 38. 20140233. 10.1520/GTJ20140233.
60. Davis, J.R. (2004). *Tensile testing (2nd ed.). ASM International.* ISBN 978-0-87170-806-809.
61. Wikipedia. (zadnja izmjena: Svibanj, 2020.) *Tensile testing*. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Tensile_testing (01.06.2020.).
62. Wikipedia. (zadnja izmjena: Lipanj, 2020.) *Environmental scanning electron microscope*. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_scanning_electron_microscope (15.06.2020.).
63. Jones, S., Farrer, J., Jenkins, G., Legge, F., Gourley, J., Ryan, K., Farnsworth, D., i Grabbe, C. (2008). *Extremely high temperatures during the WTC destruction Extremely high temperatures during the World Trade Center destruction. Journal of 9/11 Studies*.
64. Goldstein, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*
65. Tittelboom, K. i Belie, N. (2013). *Self-Healing in Cementitious Materials—A Review. Materials.* 6. 2182-2217. 10.3390/ma6062182.
66. Sangadji, S. i . Schlangen, E. (2012) *Self healing of concrete structures—novel approach using porous network concrete. J. Adv. Concr. Technol*. 10 (5), 185–194.
67. Huang, H.L., Ye, G. i Shui, Z.H. (2014) *Feasibility of self-healing in cementitious materials—by using capsules or a vascular system? Constr. Build. Mater*. 63, 108–118.
68. NL Agency (2011) *Self healing materials concept and application*, 2. izdanje. NL Agency, DutchMinistry of Economic Affairs, Agriculture and Innovation, The Hague.

69. Ullah, H., Azizli, K.A.M., Man, Z.B., Ismail, M.C. i Khan, M.I. (2016) *The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: A review. Polymer Reviews.* 56 (3):429-485.
70. Blaiszik, B.J., Kramer, S.L.B., Olugebefola, S.C,. Moore, J.S. i Sottos, N.R. (2010) *White SR. Self-healing polymers and composites. Annual Review of Materials Research.* 40:179-211.
71. Gan, S.N. i Shahabudin, N. (2019). *Applications of Microcapsules in Self-Healing Polymeric Materials.* 10.5772/intechopen.83475.
72. Mihashi, H., Kaneko, Y., Nishiwaki, T. i Otsuka, K. (2001) *Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength. Trans. Jpn. Concr. Inst.* 22, 441–450.
73. Yang, Z., Hollar, J., He, X. i Shi, X. (2011) *A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. Cement Concr. Compos.* 33 (4), 506–512.
74. Dong, B.Q., Wang, J.S., Fang, G.H., Han, N.X., Xing, F. i Lu, Y.Y. (2015) *Smart releasing behavior of a chemical self-healing microcapsule in the stimulated concrete pore solution. Cement Concr. Compos.* 56, 46–50.
75. Perez, G., Erkizia, E., Gaitero, J.J., Kaltzakorta, I., Jiménez, I. i Guerrero, A. (2015) *Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. Mater. Chem. Phys.* 165, 39–48.
76. Zhong, L. i Chen, H.S. (2014) *A probabilistic method for determining the volume fraction of pre-embedded capsules in self-healing materials. Smart Mater. Struct.* 23(11), 115009.
77. Otsuki, N. i Ryu, J.S. (2001). *Use of Electrodeposition for Repair of Concrete with Shrinkage Cracks. Journal of Materials in Civil Engineering - J MATER CIVIL ENG.* 13. 10.1061*/(ASCE)0899*-1561(2001)13, 2 (136).
78. Ryu, J.S. (2001) *An experimental study on the repair of concrete crack by electrochemical technique. Mater. Struct*. 34 (7), 433–437.
79. Brinson, L. C. i Lammering, R. (1993) *Finite Element Analysis of the Behavior of Shape Memory Alloys and their Applications. International Journal of Solids and Structures.* 3261-80. Print.

80. Hassan, M.R., Mehrpouya, M., Emamian, S. i Sheikholeslam, M.N. (2013) *Review of Self-Healing Effect on Shape Memory Alloy (SMA) Structures. Advanced Materials Research.* 701. 87-92.
81. Li, H., Liu, Z.Q. i Ou, J.P. (2006) *Behavior of a simple concrete beam driven by shape memory alloy wires. Smart Mater. Struct.* 15 (4), 1039.
82. Li, L., Li, Q.B. i Zhang, F. (2007) *Behavior of smart concrete beams with embedded shape memory alloy bundles*. 18 (10), 1003–1014.
83. Kim, M.K., Kim, D.J., Chung, Y.S. i Choi, E. (2016) *Direct tensile behavior of shape-memory-alloy fiber-reinforced cement composites. Constr. Build. Mater.* 102, 462–470.
84. García, A., Schlangen, E., van de Ven, M. i Liu, Q.T. (2009) *Electrical conductivity of asphalt mortar containing conductive fibers and fillers. Constr. Build. Mater.* 23 (10), 3175–3181.
85. Gallego, J., Del Val, M.A., Contreras, V. i Páez, A. (2013) *Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing. Constr. Build. Mater.* 42, 1–4.
86. Structural Engineer. (2017) Using bacteria to make self-healing cement. Dostupno na: https://www.thestructuralengineer.info/news/using-bacteria-to-make-self-healing-cement (04.05.2020.)
87. Jonkers, H.M. (2007) *Self Healing Concrete: A Biological Approach*. U: van der Zwaag, S. (ur.), *Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries*. Springer, 195-204.
88. Schlegel H.G. (1993) *General microbiology*, 7. izdanje, UK, Cambridge: Cambridge University Press.
89. Mote, S. (2018) *THE SELF-HEALING CONCRETE – A REVIEW. International Journal of Advances in Engineering & Technology*. 11 (1), 29-34.
90. Patel, P. (2016) *Helping Concrete Heal Itself*. Chemical and Engineering News.
91. Seshagiri Rao, M.V., Srinivasa Reddy, V., Hafsa, M., Veena, P. i Anusha, P. (2013) *Bioengineered Concrete – A Sustainable Self- Healing Construction Material, Research Journal of Enginering Sciences*, 2 (6), 4551.
92. Bang, S.S., Galinat, J.K. i Ramakrishnan V. (2001) *Calcite precipitation induced by polyurethaneimmobilized Bacillus pasteurii. Enzyme Microb Tech* 28, 404–409.
93. Ramachandran, S.K., Ramakrishnan, V. i Bang S.S. (2001) *Remediation of concrete using microorganisms. ACI Mater J* 98, 3–9.

94. Rodriguez-Navarro, C., Rodriguez-Gallego, M., BenChekroun, K. i Gonzalez-Munoz, M.T. (2003) *Conservation of ornamental stone by Myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization. Appl Environ Microbiol* 69, 2182–2193
95. Karthik, C., Rao, R.M. (2016) *Properties of Bacterial-based Self-Healing Concrete. International Journal of ChemTech Research.*
96. Jonkers, H.M., Thijssen, A., Muijzer, G., Copuroglu, O. i Schlangen, H.E.J.G. (2010) *Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. In: Ecological Engineering.* 36 (2), 230-235.
97. Jonkers, H.M. i Wiktor, V. (2016) *Bacteria-Based Concrete: From Concept to Market. IOP Science. 7.16.*
98. Encyclopædia Britannica. (2014) *Bacterial Cell*. Dostupno na: https://www.britannica.com/science/bacillus-bacteria#/media/1/47965/19717 (20.05.2020.)
99. Šestar. *Hidraulična preša, ADR 2000*. Dostupno na: https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=1394 (15.06.2020.)
100. Suhadolnik, G. (2020) Škoti proizvode asfalt od plastičnih boca. Dostupno na: https://www.mineral.com.hr/3310/Skoti-proizvode-asfalt-od-plasticnih-boca?cctest& (15.06.2020.)
101. Guzlena, S. i Sakale, G. (2019) *Self-healing concrete with crystalline admixture – a review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 660. 012057. 10.1088/1757-899X/660/1/012057.
102. Kan, L.L., Shi, H.S., Sakulich, A.R. i Li, V.C. (2010) *Self-Healing characterization of engineered cementitious composite materials. ACI Mater. J.* 107 (6), 617.
103. Kan, L.L. i Shi, H.S. (2012) *Investigation of self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites (ECC) materials. Constr. Build. Mater*. 29, 348–356.
104. Schlangen, E. (2013) *Other materials, applications and future developments*. U: Rooij, M.E. et al (ur.) *Self-healing phenomena in cement-based materials*, RILEM series: state-of-the-artreports. Springer, Dordecht, 241–256.
105. Ryu, J.S. i Otsuki, N. (2002) *Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique. Cem. Concr. Res.* 32 (1), 159–164.
106. Chu, H.Q., Jiang, L.H., Xiong, C.S., You, L.S. i Xu, N. (2014) Use of electrochemical method for repair of concrete cracks. Constr. Build. Mater. 73, 58–66.

107. García, A., Norambuena-Contreras, J., Bueno, M. i Partl, M.N. (2015) *Single and multiple healing of porous and dense asphalt concrete. J. Intell. Mater. Syst. Struct*. 26 (4), 425–433.
108. Krstulović, P. (2000). *SVOSTVA I TEHNOLOGIJA BETONA*. Split: Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, Institut građevinarstva Hrvatske.